Printed in Austria

BAND 22 2. Heft

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Eegriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich**-Sas-Madrid, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

SULLA REAZIONE FRA SALI RAMEICI ED ACIDO BROMIDRICO E SUA UTILIZZAZIONE PER IL RICONOSCIMENTO MICROCHIMICO DEL CATIONE RAMEICO.

Di

SELIM AUGUSTI.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale Mercantile, Salerno.

(Eingelangt am 2. April 1937.)

E' note che i sali rameici danno con acido bromidrico una reazione cromatica caratteristica. Io ho preso in esame tale reazione, ho controllato le condizioni sperimentali più adatte alla esecuzione della reazione macrochimica ed ho applicato questo comportamento dei sali rameici con acido bromidrico al riconoscimento microchimico del catione rameico. Nella presente nota vengono esposti i risultati ottenuti.

I. Aggiungendo ad un soluto di un sale rameico qualche goccia di soluzione di acido bromidrico si ottiene una colorazione violetta, o rosso-bruna cupa per eccesso di reattivo [1]. La reazione è tanto più intensa quanto più si sottrae acqua all'ambiente di reazione [2]: si può quindi rendere più evidente per aggiunta di qualche goccia di acido solforico concentrato o per evaporazione del soluto a caldo [3].

---

[1] ENDEMANN and PROCHAZKA, J. Amer. Soc. **1**, 525 (1879).

[2] L'intensità della colorazione dipende dal colore del bromuro rameico anidro (cfr. P. FALCIOLA, Trattato di Chimica Analitica Qualitativa, Ist. Edit. Scient., Milano, 1929, vol. I, pag. 190).

[3] Secondo ENDEMANN e PROCHAZKA (l. c.) si può svelare fino a mg. 0.01 di Cu^{++} trattando alcune gocce del soluto rameico, in vetro da orologio, con qualche goccia di acido bromidrico e lasciando evaporare a caldo (cfr. anche FALCIOLA, l. c.).

Varie prove di controllo, da me eseguite in diverse condizioni sperimentali, hanno dato sempre esito nettamente positivo.

Per quanto riguarda l'influenza di altri cationi sull'andamento della reazione, ho potuto osservare che la reazione viene ostacolata dalla presenza dei cationi Ag^+, Hg^+, Pb^{++}, Cu^+, Cd^{++}, nonché dalla presenza di forti quantità di catione Fe^{+++}, e di forti quantità di anione Cl^-. Per evitare l'azione del catione Cu^+ basta evitare nel soluto rameico la presenza di sostanze riducenti. L'azione del catione mercuroso può essere neutralizzata, ossidandolo a catione mercurico ($Hg^+ \rightarrow Hg^{++}$); i cationi Ag^+, Pb^{++}, Cd^{++} (e Fe^{+++} in eccesso), eventualmente presenti nel soluto rameico, devono essere eliminati con uno dei soliti metodi della chimica analitica.

Io ho applicato la reazione microchimicamente, alla tocca, nel modo seguente: su piastrina di porcellana od in un vetrino da orologio, una goccia del soluto in esame viene addizionata di una goccia di soluzione di acido bromidrico [4] e quindi di una goccia di acido solforico concentrato: in presenza del catione rameico si manifesta una colorazione rosso-violetta, più o meno intensa, a seconda delle quantità di rame presenti nella soluzione.

Per forti diluizioni conviene operare sul residuo dell'evaporazione di una goccia del soluto rameico: in un vetrino da orologio si evapora a secco, su microlampada, una goccia del soluto in esame. Si lascia raffreddare e si addiziona il residuo di una goccia di soluzione di acido bromidrico e di una goccia di acido solforico concentrato.

Per determinare la sensibilità della reazione ho preparato una soluzione decinormale (N/10) di solfato di rame, $CuSO_4 . 5 H_2O$, e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/100, N/500, N/1000, N/10.000.

Ho eseguito la reazione, nel modo sopra indicato, su di una goccia del soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 21 gocce per 1 cc. (1 goccia = 1/21 cc. = 0.047 cc).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

---

[4] Ho usato per le ricerche da me eseguite una soluzione si acido bromidrico MERCK al 25% (D = 1,208).

Gocce	Cc.	Titolo soluzione $CuSO_4 . 5 H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5 H_2O$ gr.	Quantità di Cu^{++} gr.	Risultato della reazione	Osservazioni
1	0,047	N/10	0,00059454	0,00015135	Colorazione rosso-violetta, nettissima.	Reazione eseguita direttamente sulla goccia di soluto rameico
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	id.	
1	0,047	N/500	0,000011891	0,000003027	id.	
1	0,047	N/1000	0,0000059454	0,0000015135	Colorazione rosso-violetta, netta	Reazione eseguita portando a secco la goccia di soluto rameico
1	0,047	N/10000	0,00000059454	0,00000015135	Colorazione rosso-violetta, lieve, ma nettamente visibile.	

La sensibilità-limite della reazione risulta in tal modo corrispondente a mg. $0.00015 = \gamma\ 0.15$ di catione rameico.

II. Eseguendo la reazione per evaporazione, senza l'aggiunta di acido solforico concentrato, e cioé: addizionando, in vetrino da orologio, una goccia di soluzione di acido bromidrico ad una goccia di soluto rameico ed evaporando leggermente, su microlampada [5], ho notato:

a) per diluizioni corrispondenti fino alla soluzione N/500 ($=$ mg. $0.003 = \gamma\ 3\ Cu^{++}$) la reazione eseguita per evaporazione risulta più netta di quella eseguita per addizione di acido solforico;

b) per diluizioni oltre quelle corrispondenti alla soluzione N/500 la reazione risulta più evidente per addizione di acido solforico, specie se l'addizione dell'acido solforico e dell'acido bromidrico venga eseguita sul residuo della evaporazione di una goccia del soluto rameico;

c) la colorazione ottenuta per evaporazione, senza addizione di acido solforico, di una goccia di soluto N/1000 è molto lieve; per diluizioni maggiori non dà risultato apprezzabile.

III. In sostituzione dell'acido bromidrico si può utilizzare, per la reazione, bromuro potassico solido, inumidito con acido solfo-

[5] Senza però portare a secco.

rico concentrato: in presenza di Cu^{++} si ottiene colorazione violetta [6] o rosso-violetta.

La reazione viene da me applicata microchimicamente, alla tocca, nel modo seguente; una goccia del soluto in esame viene addizionata, in un vetrino da orologio o su piastrina di porcellana, di un cristallino di bromuro potassico e quindi di una goccia di acido solforico concentrato: in presenza di catione rameico si manifesta una colorazione rosso-violetta, molto intensa.

Per forti diluizioni conviene operare sul residuo dell'evaporazione di una goccia di soluto rameico, nel modo seguente: una goccia del soluto in esame viene evaporata a secco, in vetrino da orologio, su microlampada. Dopo raffreddamento, si addiziona il residuo di un cristallino di bromuro potassico e quindi di una goccia di acido solforico concentrato.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluzione $CuSO_4 . 5 H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5 H_2O$ gr.	Quantità di Cu^{++} gr.	Risultato della reazione	Osservazioni
1	0,047	N/10	0,00059454	0,00015135	Colorazione rosso-violetta, nettissima	Reazione eseguita direttamente sulla goccia di soluto rameico
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	Colorazione rosso-violetta, molto netta	Reazione eseguita portando a secco la goccia di soluto rameico
1	0,047	N/500	0,000011891	0,000003027	Colorazione rosso-violetta, netta	
1	0,047	N/1000	0,0000059454	0,0000015135	id.	
1	0,047	N/10000	0,00000059454	0,00000015135	Colorazione rosso-violetta, lievissima, ma nettamente visibile, specie ai bordi della goccia	

[6] Berti, Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Distill. **21**, 1234 (1904).

Anche eseguita in questo modo, la sensibilità-limite della reazione corrisponde al riconoscimento di mg. 0.00015 = γ 0.15 di catione rameico.

Dal confronto di questi ultimi risultati con i precedenti risulta che:

a) utilizzando la reazione con acido bromidrico, il riconoscimento del catione rameico può eseguirsi direttamente su di una goccia del soluto in esame fino a diluizioni corrispondenti alla soluzione N/500, mentre che con bromuro potassico ed acido solforico già oltre diluizioni corrispondenti alla soluzione N/10 occorre portare a secco la goccia del soluto rameico;

b) le colorazioni ottenute con acido bromidrico sono più intense e nette di quelle ottenute con bromuro potassico ed acido solforico.

IV. Se si forma una miscela, raffreddando, di 2 cc. di soluzione satura di bromuro potassico ed 1 cc. di acido solforico concentrato, e si aggiunge a questa miscela qualche goccia del soluto rameico, si ottiene una colorazione violetta o rosso-violetta, molto intensa[7]. Se il soluto rameico viene aggiunto cautamente, si forma un anello rosso-violetto, intenso, che scompare per diluizione con acqua[8].

Un controllo macrochimico di questa reazione ha dato ottimi risultati, dimostrando che la reazione eseguita in questo modo dà il risultato più netto nella ricerca del catione rameico. La reazione con soluzione satura di bromuro potassico ed acido solforico è quindi da preferirsi a quella con acido bromidrico e con bromuro di potassio solido ed acido solforico.

---

[7] G. DENIGÈS, Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris, **108**, 568 (1889); Bull. de la Soc. Chim. de France **11**, 1024 (1894) [cfr. anche FRESENIUS, Traité d'Analyse Chimique Qualitative, Masson, Paris, 1897, pag. 214; FALCIOLA, l. c.]. Secondo DENIGÈS la colorazione è dovuta alla soluzione del bromuro rameico anidro nell'eccesso di bromuro potassico.

[8] La reazione viene disturbata dalla presenza di $SnCl_2$ ed $SnBr_2$ perché provocano la riduzione del catione rameico Cu^{++} a catione rameoso Cu^{+} (VIARD, Comptes Rendus **135**, 168). SABATIER attribuisce la colorazione alla formazione del composto $CuBr_2 . HBr . 2\,H_2O$ (Bull. Soc. Chim. de France **11**, 683 (1894).

Ho provato ad eseguire la reazione microchimicamente, alla tocca, con soluzione satura di bromuro potassico ed acido solforico, ma i risultati ottenuti sono negativi, sia facendo seguire che precedere l'addizione del soluto rameico.

V. In conclusione di quanto sopra riportato:

a) per il riconoscimento macrochimico del catione rameico conviene operare aggiungendo qualche goccia del soluto in esame ad una miscela, ottenuta raffreddando, di 2 cc. di soluzione satura di bromuro potassico ed 1 cc. di acido solforico concentrato;

b) per il riconoscimento microchimico del catione rameico conviene addizionare una goccia del soluto in esame di una goccia di soluzione di acido bromidrico ed evaporare leggermente od aggiungere una goccia di acido solforico concentrato.

Riassunto.

L' A. prende in esame la reazione fra sali rameici ed acido bromidrico (colorazione violetta o rosso-violetta), usando come reattivo sia direttamento l'acido bromidrico che il bromuro di potassio ed acido solforico concentrato. Studia le condizioni sperimentali più adatte alla esecuzione della reazione, rilevando che l'optimum si ottiene addizionando il soluto rameico ad una miscela, raffreddata, di soluzione satura di bromuro potassico (2 cc.) ed acido solforico concentrato (1 cc.). Propone l'utilizzazione di questa reazione per il riconoscimento microchimico del catione rameico. La sensibilità-limite della reazione microchimica è di γ 0.15 di catione rameico.

Zusammenfassung.

Über die Reaktion zwischen Kupfersalzen und Bromwasserstoffsäure und ihre Anwendung zum mikrochemischen Nachweis des Kupferkations.

Kuprisalze geben mit Bromwasserstoffsäure eine violette oder dunkel-rotbraune Färbung ($CuBr_2$). Die Reaktion wird mikrochemisch am besten so ausgeführt, daß man zu einer erkalteten Mischung von 2 cm^3 gesättigter Kaliumbromid-Lösung und 1 cm^3 konz. Schwefelsäure einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung

vorsichtig hinzufügt: Ein violettroter Ring an der Trennungsfläche der Flüssigkeiten zeigt Cu(II) an. — Zum mikrochemischen Nachweis fügt man zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einem Uhrglase einen Tropfen 25%iger Bromwasserstofflösung. Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man konz. Schwefelsäure hinzufügt. Empfindlichkeit 0.15 γ.

Es stören Ag, Hg (I), Pb, Cu (I), Cd und größere Mengen von Fe (III) und Cl. Die angegebenen einwertigen Kationen kann man durch Oxydation unschädlich machen.

Technik und forensische Bedeutung des Blutalkoholnachweises nach Widmark.[1]

Von

Walter Neugebauer.

Aus dem gerichtlich-medizinischen Institute der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 30. März 1937.)

Wohl keine der mikrochemischen Methoden hat in der gerichtlichen Medizin bisher die Bedeutung erlangt, wie der mikrochemische Nachweis des Alkoholes im Blute nach Widmark. Diese Mikromethode hat das schon seit langem in der gerichtlichen Medizin bestehende Bedürfnis, Trunkenheit, noch mehr aber Alkoholbeeinflussung, objektiv sicherstellen zu können, restlos erfüllt. Zahlreiche Nachprüfungen haben die absolute Verläßlichkeit und Brauchbarkeit dieser Methode bestätigt, ja in einigen Staaten, wie Deutschland, Dänemark, Norwegen, Schweden und der Schweiz, hat bereits die Rechtsprechung die große Bedeutung des Blutalkoholnachweises erkannt und gesetzliche Bestimmungen erlassen, in welchen Fällen Blutentnahme zwecks Alkoholnachweis zu erfolgen hat.

Die starke Zunahme des motorisierten Straßenverkehres hat überall zur beträchtlichen Steigerung der Verkehrsunfälle geführt und man kam recht bald zur Erkenntnis, daß in einer ganz be-

[1] Nach einem Referate, gehalten in der SOCIETAS MICROCHEMICA, Prag, am 2. II. 1937.

trächtlichen Anzahl von Fällen Alkoholgenuß als auslösendes Moment des Unfalles in Betracht kam. Nun sind es aber gerade die leichteren Trunkenheitszustände, die erfahrungsgemäß als auslösender Faktor Verkehrsunfälle verursachen, schwere Trunkenheit macht ja in den meisten Fällen das Führen eines Fahrzeuges an und für sich unmöglich, die oft geringe, bisweilen schwer feststellbare Erscheinungen bieten und nicht so selten sogar unter dem Eindruck des verschuldeten oder erlittenen Unfalles gänzlich schwinden können. Gerade dieser Umstand führte zu dem Bedürfnisse die Alkoholbeeinflussung durch objektiv verläßliche Untersuchungsmethoden sicherzustellen.

Die erste brauchbare Methode zum Blutalkoholnachweis wurde von NICLOUX angegeben, die auch heute noch, vielfach modifiziert, in Frankreich und teilweise auch in der Schweiz Anwendung findet. Zu dieser Methode des Blutalkoholnachweises sind allerdings größere Blutmengen (etwa 10 ccm) erforderlich. Infolge der auch etwas komplizierteren Apparatur, sowie mancher anderer technischer Schwierigkeiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, wurde die NICLOUX'sche Methode durch die weit einfachere und präzisere Mikromethode des Blutalkoholnachweises nach WIDMARK verdrängt (Technik und Schrifttum über die NICLOUX'sche Methode bei F. SCHWARZ).

Bevor wir uns jedoch mit der WIDMARK'schen Methode selbst näher befassen, ist es notwendig, kurz über die Entnahme des Untersuchungsmateriales zu berichten, da technische Fehler bei dieser, die Beurteilung der gefundenen Resultate hinfällig machen können.

Zur Blutentnahme werden nach WIDMARK S-förmige Kapillarröhrchen verwendet, die etwa 100 mg Blut fassen. Um nun einerseits die Gerinnung des Blutes, anderseits dessen Infektion beziehungsweise Fäulnis zu verhindern, müssen diese Röhrchen mit einer Kaliumoxalat-Kaliumfluoritmischung imprägniert werden. Die dazu verwendete Lösung setzt sich nach WIDMARK folgendermaßen zusammen:

Aqua destillata . . .	50,0 g
Methylalkohol	50,0 g
Kaliumoxalat	1,0 g
Kaliumfluorit	0,5 g

Mit dieser Lösung werden nun die Röhrchen gefüllt und im Trockenofen freihängend, um das Auslaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, vorsichtig getrocknet, wobei Kochen der Flüssigkeit wohl zu vermeiden ist. Das Trocknen muß sehr gründlich erfolgen, damit auch die geringsten Spuren des Methylalkohols zum Verschwinden gebracht werden. Bei richtiger Imprägnation erscheint die Innenwand der Kapillarröhrchen mit einer dünnen Schichte des Imprägnationsmateriales gleichmäßig überzogen. Nach Prüfung auf Durchlässigkeit, sind die Kapillarröhrchen gebrauchsfertig.

Das Blut wird nun der Versuchsperson durch Einstich in die Fingerkuppe oder das Ohrläppchen entnommen. Dieser Einstich kann entweder mit einer Impflanzette oder einer FRANK'schen Nadel erfolgen. Von ganz eminenter Wichtigkeit ist es jedoch, daß die Hautstelle nicht mit Alkohol, Äther, Chloroform, Jodtinktur, Lysol oder anderen flüchtigen, Bichromatschwefelsäure reduzierenden Substanzen erfolgen darf. Darauf sind alle die Blutentnahme vornehmenden Personen besonders aufmerksam zu machen, die auch durch Unterschrift die Nichtverwendung der genannten Desinfektionslösungen bestätigen sollen. Die Reinigung der Hautstelle erfolgt am vorteilhaftesten mit einer 1‰ Sublimat- oder Oxycyanatlösung und sorgfältiger Nachtrocknung mit Watte. Es ist auch empfehlenswerter, worauf MÜLLER-HESS und WIETHOLD aufmerksam machten, das Blut aus dem Ohrläppchen zu entnehmen. Abgesehen davon, daß die Entnahme daselbst fast schmerzlos ist und eventuelle Infektionen hier eher als an der Hand vermieden werden können, so geht man bei dieser Art sicher weiteren Fehlerquellen aus dem Wege, da man bei Chauffeuren niemals ausschließen kann, daß die Finger mit flüchtigen Substanzen, wie Benzin, Benzinalkohol, Benzol u. a. verunreinigt sind. Der Einstich hat entsprechend tief zu erfolgen, damit gleich ein entsprechend großer Bluttropfen austritt, der dann durch die Kapillarattraktion der Röhrchen aufgesogen wird. Für jede Untersuchung sind etwa 3—4 Röhrchen zu füllen, wobei auf möglichst gleichmäßige Füllung zu achten ist. Der Verschluß der Röhrchen erfolgt entweder durch kleine Gummikäppchen oder nach dem Vorschlag von HOLZER mit geschmolzenem Paraffin, das jedoch durch Erhitzen von flüchtigen Substanzen zu befreien ist.

Die Erfahrungen der letzten Jahre, die auch wir bestätigen können, haben gezeigt, daß trotz der Imprägnation der Kapillarröhrchen das Blut in denselben häufig gerinnt, wodurch das Ausblasen desselben oft wesentlich erschwert, manchmal sogar gänzlich unmöglich werden kann. Zwecks Vermeidung dieser Schwierigkeit wurde von KOLLER eine modifizierte BEHRING'sche Venüle angegeben, deren Ende ein kleines Glasgefäß trägt, das die Flüssigkeit zur Desinfektion der Hautstelle (Sublimatlösung) bereits enthält (siehe Abb. 1). Allerdings werden durch diese Methode weit größere Blutmengen entnommen, als zur Anstellung der

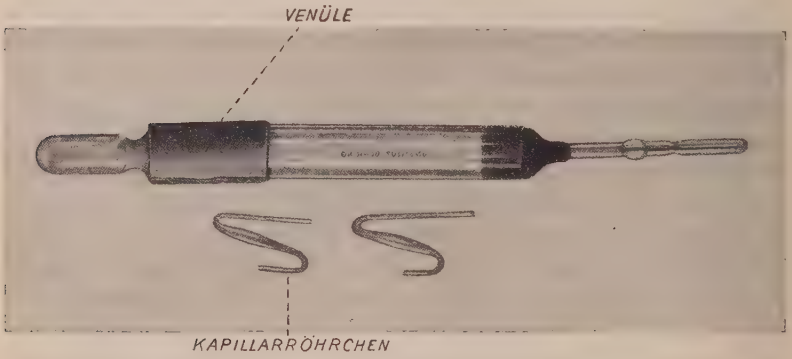


Abb. 1.

WIDMARK'schen Reaktion notwendig sind. Infolge Gerinnung des Blutes und Abscheidung des Serums gelangt bei dieser Art der Blutentnahme eine serumreichere Blutmischung zur Untersuchung, die etwas höhere Blutalkoholwerte gibt als Vollblut. Es kann auch schließlich das Blut wie zur WASSERMANN'schen Reaktion entnommen werden, nur ist dabei striktest darauf zu achten, daß weder Punktionsnadeln noch Spritzen mit Alkohol, Äther oder anderen flüchtigen Substanzen gereinigt werden. Der Nachteil der Methoden der Blutentnahme durch Venaepunktio liegt darin, daß diese lediglich von Ärzten vorgenommen werden kann, während die Kapillarröhrchenmethode ohneweiteres auch in die Hand von Hilfspersonen oder Polizeiorganen gelegt werden kann. Zur Blutentnahme an der Leiche verwenden wir im Institute ausschließlich

Kapillarröhrchen; das Blut wird am zweckmäßigsten aus dem Sinus sagittalis superior oder aus der Vena saphena gleich bei der Obduktion entnommen.

Die Einsendung der Blutproben soll möglichst rasch an die Untersuchungsstelle erfolgen. Es ist vorteilhaft, Institute zu wählen, die auch über die entsprechende Beurteilung der erhobenen Befunde Erfahrung haben. In Deutschland erfolgt die Einsendung fast ausnahmslos an die zuständigen gerichtlich-medizinischen Institute. Da für die Beurteilung des Falles auch klinische Befunde große Bedeutung haben, so soll der Sendung auch ein entsprechend sorgfältig ausgefüllter Begleitschein beigeschlossen werden. Wir selbst verwenden Begleitscheine, die nach den Angaben von WIDMARK angefertigt wurden.

Alkoholuntersuchung nach Widmark.

Klinik: . . . . . .

PROTOKOLL.

Name: . . . . . *Beruf:* . . . . . .
Wohnort: . . . . . *Alter:* . . . . *Eingeliefert am* . . . . . *193* . .
Anamnese: . . . . . .
. . . . . .
Die Blutprobe wurde entnommen am . . . . . *193* . . *um* . . . . *Uhr.*

Angaben über Symptome, die den Verdacht einer Alkoholeinwirkung erwecken, nach folgendem Schema:

1. Körperbeschaffenheit: groß-mittel-klein-fett-normal-gut genährt-mager. Körpergewicht: . . . . . *kg (mit-ohne Kleider).*

2. Puls: regelmäßig-unregelmäßig-kräftig-normal-schwach. Frequenz . . . . . *(Min.).*

3. Pupillenlichtreaktion: . . . . . .

4. Zeichen von Ataxie: Gang: sicher-unsicher; beim Sichdrehen: sicher-unsicher. Verschärfter Romberg (Gehen auf der Geraden mit geschlossenen Augen, Fuß hinter Fuß): gleichmäßig-schwankend. Handbewegungen: Finger-Finger-Versuch: sicher-unsicher. Sprache (Vorlesen): deutlich-stotternd.

5. Aussehen: Gesichtsfarbe bleich-normal-gute Farbe-leicht gerötet. Erbrechen . . . . . *Singultus* . . . . . *?*

Benehmen: beherrscht-stumpf-exaltiert-höflich-unhöflich.

6. Orientierung (Raum und Zeit): . . . . . .

7. Anzeichen von Krankheit: . . . . . .

. . . . . (Bes. Epilepsie, Hirnblutung, Diabetes, Psychose, Erschöpfung).

8. Verletzungen: . . . . . (Unfall).

9. Alkoholgeruch der Atemluft . . . . . des Harns . . . . . .

10. Angaben über den Konsum (Art der Getränke, Menge und Beginn): . . . . . .

Klinische Diagnose hinsichtlich des Grades der Alkoholeinwirkung: Der Untersuchte ist nicht merkbar-leicht-hochgradig unter Alkoholeinwirkung.

Prag, am . . . . . 193 . .

Name: . . . . . Nr. des Alkoholbuches: . . . . . .

Ergebnis der Blutalkoholuntersuchung

am gerichtlich-medizinischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

Die Blutprobe ergab . . . . . Promille Alkohol.

Prag, am . . . . . 193 . .

Den KOLLER-Venülen liegen vorgedruckte Begleitscheine bei, die ebenfalls die wichtigsten Punkte für die klinische Beurteilung des Zustandes des zu Untersuchenden enthalten.

Die WIDMARK'sche Methode selbst ist recht einfach und kann von jedem, der nur halbwegs mit chemischen Mikromethoden vertraut ist, leicht und einwandfrei erlernt werden. Der große Vorzug dieser Methode besteht darin, daß die Destillation in einem geschlossenen Kölbchen über Bichromatschwefelsäure erfolgt. Man verwendet ERLEMAYER-Kölbchen aus Jenaglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel. An diesem Glasstöpsel ist mit einem Glasstäbchen ein Schälchen angeschmolzen, das etwa 0,5 ccm Flüssigkeit aufnehmen kann. Der Glasstiel soll so lang sein, daß sich das Schälchen nach Verschluß des Kolbens etwa ½—1 cm über dem Boden befindet. KOLLER empfiehlt die Schälchen etwas tiefer zu wählen, um ein Herausspritzen des Blutes oder ein Herausfallen der Blutstäubchen nach erfolgter Destillation beim Abnehmen des Glasstöpsels zu vermeiden. Im Original-WIDMARK-Kölbchen (Abb. 2) wurde, wie die nebenstehende Abbildung zeigt, durch eine

Gummikappe geschlossen, damit der Glasstöpsel fest in das Kölbchen eingepreßt wird. Wir selbst verwenden modifizierte KOLLER-Kölbchen mit leicht abgeflachtem Handgriff, die durch kleine Drahtspiralen den Stöpsel festhalten (Abb. 3), da Gummikappen oder Gummibändchen leicht brüchig werden und auch das Aufsetzen der Käppchen oft gewisse Schwierigkeiten bereitet. Die Methode des Verschlusses durch Drahtspiralen hat sich in unserem Institute bestens bewährt.

Die Kölbchen sind immer gründlich zu reinigen und öfter mit destilliertem Wasser nachzuspülen. Um flüchtige Substanzen zu entfernen, werden die Kölbchen nach WIDMARK mit strömendem Dampf durchgeblasen. Wir nehmen die Trocknung der Kölbchen

Abb. 2.

Abb. 3.

im Heißluftsterilisator (Sterotherm) bei 160° vor, da bei dieser Temperatur alle flüchtigen Substanzen mit absoluter Sicherheit vertrieben werden, wobei auch das Nachtrocknen der Kölbchen entfällt. Die nun absolut trockenen Kölbchen werden mit je 1 ccm Bichromatschwefelsäure gefüllt. Es können zwei Bichromatschwefelsäuremischungen verwendet werden. Zur Bestimmung größerer Alkoholmengen bis zu 5‰ werden 0,25 g reines unkristallisiertes Kaliumbichromat in 1 ccm redestilliertem Wasser gelöst und quantitativ in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt, worauf mit reiner, analytischer, konzentrierter Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt wird. Für Bestimmung von Alkoholgehalt unter 2‰ wird auf gleiche Weise 0,1 g Bichromat in 100 ccm Schwefelsäure gelöst. Im allgemeinen erscheint es vorteilhafter, immer die stärkere Bichromatschwefelsäurelösung zu wählen, da man ja im Vorhinein über die Blutalkoholkonzentration nicht orientiert ist.

Das Einbringen der Bichromatschwefelsäure in die Kölbchen erfolgt nach WIDMARK mit einer Glasspritze, die durch Anschlagschraube genau auf 1 ccm eingestellt ist (Abb. 4). Beim Einpipettieren ist darauf zu achten, daß keine Luftblasen mitaufgesogen werden und der Tropfen am Ausflußteile der Spritze sorgfältigst abgestreift wird, damit die Bichromatmenge in allen Kölbchen stets die gleiche ist. Das Einbringen der Schwefelsäure in die Kölbchen kann nach KANITZ auch mit der Pipette geschehen. Nach dem genannten Autor hat sich auch diese Methode bestens

Abb. 4.

Abb. 5.

bewährt. Wir verwenden seit neuester Zeit zum Einpipettieren der Bichromatschwefelsäurelösung eine vollkommen gegen Luft abgeschlossene Bürette mit automatischer Nulleinstellung, die luftdicht an die Bichromatflasche angeschlossen ist, wobei in keiner Weise Verlust oder Verunreinigung der Schwefelsäure zu befürchten ist (Abb. 5). Beim Einbringen der Schwefelsäure ist noch besonders darauf zu achten, daß diese nicht an die Wand des Kölbchens verspritzt wird, vielmehr gleichzeitig am Boden des Kölbchens verteilt wird. Aus diesem Grunde haben wir auch bei un-

serer Bichromatbürette einen langen, bis auf den Boden des Kölbchens reichenden Ausflußhahn gewählt.

Sind nun die Kölbchen gleichmäßig mit Bichromatschwefelsäure beschickt, erfolgt das Einwägen des Blutes. Für jeden Versuch sind mindestens drei Kölbchen mit Blut zu beschicken. In der Versuchsanordnung müssen weiters drei Leerwerte geführt werden. (Es werden also drei Kölbchen nicht mit Blut gefüllt.) Manche Autoren verlangen auch noch eine Kontrollprobe, indem man drei Kölbchen mit einer 1‰ Alkohollösung in Wasser beschickt. Diese Kontrolle ist allerdings nicht absolut notwendig, jedoch wird die Anstellung dieses Kontrollversuches immer zu begrüßen sein, umsomehr als er keinen wesentlichen Zeitverlust bedeutet.

Nun werden die Kapillarröhrchen mit Blut auf der Torsionswaage gewogen, das Blut vorsichtig in die Schälchen, die am Glasstöpsel angeschmolzen sind, eingeblasen, wobei Schäumen oder Verspritzen sorgfältigst zu vermeiden ist und das Kölbchen sofort geschlossen. Durch Rückwägung des leeren Kapillarröhrchens wird die Blutmenge des Versuches bestimmt. Wurde das Blut in Venülen oder Eprouvetten eingeschickt, so erscheint es am besten, aus diesen Versandgefäßen das Blut in Kapillarröhrchen aufzunehmen und auf die gleiche Art das Blutgewicht der einzelnen Versuche festzustellen.

Kanitz schlägt vor, bei dieser Art der Einsendung das Blut mit Mikropipetten einzupipettieren.

Die Destillation kann nun so vorgenommen werden, daß man den ganzen Versuch entweder im Wasserbade oder in einem Thermostaten bei etwa 59—60° hält. In etwa zwei Stunden ist die Destillation vollendet und das Blut gänzlich getrocknet. Die konz. Bichromatschwefelsäure nimmt sowohl das Blutwasser als auch den eventuell vorhandenen Alkohol auf, der nun durch die Bichromatschwefelsäure oxydiert wird. Sind größere Alkoholmengen im Blute vorhanden, so tritt eine meist schon mit freiem Auge erkennbare Grünfärbung der Bichromatschwefelsäure auf. Nach Beendigung der Destillation werden die Glasstöpsel vorsichtig entfernt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß nicht die geringste Spur des staubartig getrockneten Blutes in die Bichromatschwefelsäure gelangt. Sollte dies doch geschehen, so ist das

betreffende Kölbchen sofort aus dem Versuch auszuschalten. Nun werden in die Kölbchen je 25 ccm destilliertes Wasser einpipettiert, wobei auf gleichmäßige Durchmischung besonders zu achten ist. Durch vorsichtiges Umschwenken der Kölbchen ist diese leicht zu erreichen. Sind alle Kölbchen mit Wasser aufgefüllt, so setzt man den Kölbchen 0,5 ccm einer jodadfreien 5%igen Jodkaliumlösung zu, mischt durch Umschwenken des Kölbchens gut durch und beginnt nach etwa ½—1 Minute mit der Rücktitration des frei gewordenen Jodes. Durch die Bichromatschwefelsäure wird aus der Jodkaliumlösung Jod frei gemacht, und zwar umso mehr, je weniger Bichromatschwefelsäure zur Oxydation des Alkohols verbraucht wurde, je weniger somit Alkohollösung vorhanden war. Die Rücktitration des frei gewordenen Jods erfolgt mit Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Nach WIDMARK verwendet man eine n/100 oder n/200 Thiosulfatlösung. Uns hat sich die n/200 Thiosulfatlösung besser bewährt, da das größere zur Verwendung kommende Flüssigkeitsvolumen genauere Werte gibt. Thiosulfatlösung ist als n/10 Standardlösung in dunkler Flasche vor Luft- und Lichtzutritt geschützt aufzubewahren. Die n/100 oder n/200-Lösung wird vor Beginn des Versuches zubereitet. Auch zur Titration verwenden wir Büretten mit automatischer Nulleinstellung, bei welchen die Luft durch Vorlagerung von gelöschtem Kalk von CO_2 gereinigt wird (siehe nebenstehende Abbildung 6).

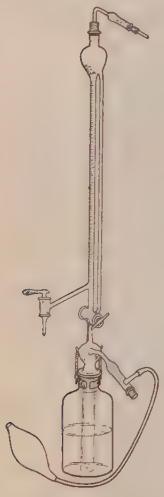


Abb. 6.

Nun wird aus den drei Leerversuchen der Mittelwert verbrauchter Thiosulfatlösung ermittelt, den wir mit b bezeichnen. Von diesen Mittelwerten nun werden die verbrauchten Thiosulfatmengen der einzelnen Versuche (die in der Formel mit a bezeichnet werden) subtrahiert und der nun so gefundene Wert mit einer von WIDMARK ermittelten und in zahlreichen Nachuntersuchungen bestätigten Konstante multipliziert. Diese beträgt bei Verwendung einer n/100-Thiosulfatlösung 1,13, bei einer n/200-Thiosulfatlösung 0,57. Der so erhaltene Wert entspricht der in der Probe enthaltenen Alkoholmenge in γ. Da das Gewicht (beim Pipettieren

das Volumen) der Blutmenge jedes Versuches bekannt ist, lassen sich leicht die Gewichtspromill (bzw. die Volumspromill) des Blutalkoholes berechnen.

Es ist ja klar, daß die Bichromatoxydation keine spezifische Alkoholreaktion ist. Es zeigten aber zahlreiche Untersuchungen, daß im Normalblute nur minimale Mengen flüchtiger Substanzen vorkommen, die durch Bichromatschwefelsäure oxydiert werden. Diese Werte überschreiten jedoch nie einen errechneten Alkoholgehalt von 0,03‰. Auf eine Fehlerquelle muß noch besonders aufmerksam gemacht werden. Bei Acetonämie kann man oft Werte erhalten, die durch Oxydation des Acetons durch Bichromatschwefelsäure bedingt werden. Um sich vor dieser Fehlbeurteilung zu schützen, ist es in Fällen von Diabetesverdacht angezeigt, eine Harnprobe auf Aceton zu untersuchen; fällt diese positiv aus, so ist natürlich die Widmark'sche Untersuchung für eine Beurteilung unbrauchbar. Kohlenoxydhämoglobin reduziert, wie die Untersuchungen von Widmark zeigten, Bichromatschwefelsäure nicht.

Die errechneten Werte ergeben uns lediglich den Promillgehalt des Blutes an Alkohol. Nun ist es aber sowohl für physiologische, noch mehr aber für gerichtlich-medizinische Zwecke wichtig, die Menge des im Körper vorhandenen Alkohols zu errechnen. Da nun die Alkoholverteilung in den Geweben nicht gleichmäßig ist, muß in die Rechnung ein Alkoholverteilungsfaktor (Reduktionsfaktor r) aufgenommen werden. Dieser Faktor wurde empirisch durch Untersuchungen ermittelt. Ursprünglich nahm Widmark den r-Wert für alle Menschen konstant an. Jungmichl jedoch konnte in Reihenuntersuchungen zeigen, daß der r-Wert bei verschiedenen Konstitutionstypen etwas schwankt. Nach diesen Untersuchungen beträgt er bei athletischer Konstitution etwa 0,76, bei pyknischer etwa 0,64, bei asthenischer etwa 0,85. Bei spezieller Fragestellung muß dieser Reduktionsfaktor für jede Person durch mehrere Versuche festgestellt werden, was ja leicht möglich ist, wenn man der Versuchsperson eine bestimmte Alkoholmenge zuführt und nach einiger Zeit die Blutalkoholkonzentration nach Widmark bestimmt.

Die aufgenommene Alkoholmenge ist aus der von Widmark aufgestellten Gleichung leicht zu berechnen.

Alkoholmenge = Körpergewicht × r × Blutalkoholkonzentration in Promill.

Für forensische Zwecke ist es vorteilhaft, die gefundene Alkoholmenge auf ein bestimmtes Quantum alkoholischer Getränke umzurechnen, um auch Laien und Richtern die erhobenen Befunde anschaulich zu machen.

Nun ist noch die Ermittlung eines weiteren Faktors von größter Bedeutung. Da die Blutentnahme meist immer einige Zeit nach dem Unfalle möglich ist, ist es sehr wichtig, den Alkoholgehalt des Blutes zur Zeit des Unfalles festzustellen. Die Alkoholverbrennungsgeschwindigkeit im menschlichen Körper wurde von WIDMARK und zahlreichen Nachuntersuchern, besonders auch von JUNGMICHL ermittelt. Dieser Faktor β zeigt eine gewisse Konstanz und nur sehr geringe individuelle Schwankungen. WIDMARK errechnete eine Alkoholverbrennung von 0,13‰ (Faktor β) pro Stunde. Der höchste von JUNGMICHL gefundene Wert beträgt 0,17‰. Dieser wurde allerdings bei einem Manne gefunden, der an den Genuß größerer Alkoholmengen gewöhnt war. Unmittelbar nach der Aufnahme alkoholischer Getränke steigt die Alkoholkonzentration im Blute etwas inkonstant an. Für die Geschwindigkeit der Resorption sind verschiedene Umstände in Betracht zu ziehen. Einmal die momentane Magenfüllung, weiters die Konzentration der alkoholischen Getränke und schließlich auch die Zeit, innerhalb welcher die Getränke aufgenommen werden. Ist aber einmal der Höhepunkt der Alkoholkonzentration erreicht, ohne daß neuerliche Alkoholaufnahme erfolgt, so fällt die Alkoholkonzentration im Blute linear bei fast allen Menschen gleichmäßig ab. Da nun die Alkoholverbrennung pro Stunde, wie bereits erwähnt, etwa 0,13‰ beträgt (Faktor β), so ist es ohne weiteres möglich, die Alkoholkonzentration im Blute zur Zeit des Unfalles zu errechnen, wenn die verstrichene Zeit zwischen dem Ereignis und der Blutabnahme bekannt ist, vorausgesetzt natürlich, daß in der Zwischenzeit nicht neuerdings alkoholische Getränke aufgenommen wurden.

Bei Hirnverletzungen ist, wie zahlreiche Untersuchungen zeigten, die Verbrennungsgeschwindigkeit wesentlich herabgesetzt, so daß die Ausscheidung und Verbrennung des Alkohols oft um mehrere Stunden verzögert wird. Eine einwandfreie Erklärung dieses

Phänomens ist allerdings bisher noch nicht zu geben, es liegt jedoch nahe, daß Schädigungen des Zwischenhirnes, das ja wesentliche Stoffwechselzentren enthält und bei Schädeltraumen häufig in Mitleidenschaft gezogen wird, die Ursache dieses Phänomens sind. In der gerichtlichen Medizin ist man häufig auch in der Lage, Leichenblut zur Untersuchung heranzuziehen, da durch diese oft wichtige Anhaltspunkte zur Klärung des Falles erbracht werden können. Wie Untersuchungen von K. WAGNER zeigten, fällt die Blutalkoholkonzentration in den ersten 48 Stunden nach erfolgtem Tode, etwa um 4—6% ab. Am vierten Tage ist sie bereits etwa um 20—25% gesunken. Bei faulen Leichen kann die Blutalkoholuntersuchung nicht mehr vorgenommen werden, da flüchtige Substanzen, die durch Fäulnisbakterien entstanden sind, zur Reduktion der Bichromatschwefelsäure führen können.

Was nun die forensisch-medizinische Bedeutung der WIDMARKschen Reaktion anbelangt, so kann man sie wohl auf Grund jahrelanger Erfahrungen als eine sehr verläßliche und wertvolle Mikroreaktion ansprechen. Vielfach wurden, allerdings meist von unerfahrenen, nicht so selten sogar von Personen, die die Methode kaum kennen, abfällige Kritiken geäußert.

Wir wissen, daß die Reaktionsart verschiedener Menschen auf Alkohol oft recht verschiedenartig ist, ganz abgesehen von den Grenzfällen, wie abnorme Überempfindlichkeit gegen Alkohol, die sich im sogenannten pathologischen Rausch äußert, oder durch Gewöhnung erreichte gesteigerte Alkoholtoleranz. Jedenfalls werden wir in manchen Straffällen durch Ausführung der Blutalkoholuntersuchung in der Lage sein, die oft schwierige Frage, ob Alkoholgenuß stattgefunden hat oder nicht, zu bejahen oder zu verneinen und so die Angaben des Beschuldigten bestätigen oder entkräften können. Nun wurde ja bereits einleitend gesagt, daß uns in der Mehrzahl der Fälle nicht Trunkenheit, sondern meist nur Alkoholbeeinflussung interessiert, da gerade dieser Zustand bei Verkehrsunfällen eine besonders wichtige Rolle spielt. Denn den Schwertrunkenen wird meist sein Zustand an der Führung von Fahrzeugen hindern. Bekannterweise besteht in den ersten Stadien der Alkoholbeeinflussung gesteigertes Selbstgefühl, gesteigerter Tatendrang, wobei Selbstkritik oft schon recht beträchtlich herabgesetzt ist. Dieser Zustand verleitet ja in vielen

Fällen den Führer des Fahrzeuges zu unerlaubten Geschwindigkeiten. Nun zeigten zahlreiche arbeitsphysiologische Untersuchungen, daß bei fast allen Menschen, unabhängig von der Alkoholgewöhnung, durch Alkoholgenuß Störungen in der Handlungsfähigkeit vorkommen, selbst automatisiert angelernte Bewegungen und Handlungen können bei unvorhergesehener plötzlicher psychischer Belastung, wie beim raschen Eintreten ungeahnter Situationen, grobe Störungen zeigen. Daß dies natürlich für den Kraftwagenführer und seine Umgebung oft verhängnisvoll werden kann, erscheint ohne weiteres leicht verständlich.

Die höchste Anforderung psychischer Reaktionsfähigkeit sind wohl an den Motorradfahrer, insbesondere im Großstadtverkehr, gestellt, für diesen liegt die für ihn gefährliche Alkoholbeeinflussung bereits bei einer Blutalkoholkonzentration von 1,3‰. Für den Automobilführer liegt die Grenze etwas höher, etwa bei 1,6‰. Diese Grenzzahlen wurden auf Grund der deutschen, dänischen, norwegischen und Schweizer Erfahrungen ermittelt. Amerikanische Autoren sind weit rigoroser und nehmen die oberste zulässige Grenze für einen Motorradfahrer bei 0,8‰ an. 2—2,5‰ verursachen bei einem erwachsenen Menschen schon schwere Rauschsymptome, bei 3—3,5‰ besteht meist schon sinnlose Trunkenheit, ja es kann bei dieser Konzentration gelegentlich auch schon der Tod eintreten.

Auf die juridische Bedeutung näher einzugehen, würde den Rahmen dieser Zeitschrift überschreiten. Es sei auf die neueste Zusammenfassung von Müller-Hess und Hallermann hingewiesen, welche die rechtliche Seite dieses Problemes ausführlich behandelt.

Schrifttum:

Elbel: D. Z. f. ger. Med., Bd. 25, 124.
Holzer: D. Z. f. ger. Med., Bd. 20, 284.
Jungmichel: M. m. W. 1935, S. 365; das. auch weitere Lit.
Koller: M. m. W. 1935, Nr. 14. Ders. Z. f. ger. Med. Bd. 19, 513.
Kanitz: Z. f ger. Med., Bd. 24, S. 273.
Müller-Hess-Hallermann: Jahresk. f. ärztl. Fortbild., Septemberheft 1936.
Müller-Hess-Wiethold: Krim. Monatsh. 1933, H. 1.
Schwarz: Z. f. ger. Med., Bd. 10, S. 377.
Wagner: Z. f. ger. Med., Bd. 26, S. 276.
Widmark: Die theor. Grundl. u. prakt. Verwendbarkeit der ger.-med. Alkoholbestimmung. Urban & Schwarzenberg 1932.
Ders.: Abderhalden, Handb. IV., Teil 12, Heft 5.

Sulla Sensibilita delle Perle al Borace ed al Sal di Fosforo per il Riconoscimento di alcuni Cationi.

Di

Selim Augusti e Vincenza Pascalino.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale Mercantile, Salerno.

(Eingelangt am 2. April 1937.)

E' noto che le perle al borace ed al sal di fosforo hanno la proprietà di assumere particolari colorazioni, in presenza di alcuni cationi. Poiché la formazione di queste perle rappresenta un metodo comodo, semplice e rapido per il riconoscimento di questi cationi, abbiamo ritenuto opportuno di determinare fino a quale limite di sensibilità si possa giungere nel riconoscimento di detti cationi mediante le perle. Sono state prese in esame le perle ottenute con i cationi rame, manganese, cromo, nichel e cobalto [1]. I risultati ottenuti vengono esposti nella presente nota.

Per la preparazione delle perle è stato usato sia il borace che il sal di fosforo (fosfato sodico-ammonico). Le perle sono state eseguite su di un filo di platino, con l'estremo piegato ad occhiello, con il solito metodo in uso nel corso della comune analisi qualitativa.

Per la determinazione della sensibilità delle perle, rispetto ai cationi sopra indicati, sono state preparate dei soluti decinormali (N/10) di sali dei detti cationi, e da questi soluti, per successive diluizioni, si sono preparati soluti N/100, N/200, N/500, N/1000, ecc.

Per l'allestimento delle perle si è proceduto praticamente nel modo seguente: si prepara prima la perla al borace od al sal di fosforo, sul filo di platino. Si lascia raffreddare. Mediante una pipetta si versa sulla perla fredda una goccia del soluto in esame, in modo che la goccia rimanga sospesa sulla perla [2]. Si riscalda poi alla fiamma Bunsen, dapprima lentamente poi più fortemente [3].

---

[1] E' stato tralasciato l'esame di perle ottenute con cationi più rari e di uso meno comune (tungsteno, titanio, molibdeno, ecc.) e di perle ottenute con cationi che danno colorazioni poco evidenti (per es. ferro).

[2] Per tale operazione conviene tener fermo il filo di platino con la perla su di un appoggio, ad evitare ogni scossa che possa far cadere la goccia di liquido.

[3] Conviene spostare la fiamma, senza muovere il filo di platino.

I risultati ottenuti per i singoli cationi sono i seguenti:

I. Catione Rameico.

Le colorazioni delle perle in presenza di catione rameico (Cu^{++}), sono le seguenti:

	Perla al borace	Perla al sal di fosforo
In fiamma ossidante, a caldo	verde	verde
In fiamma ossidante, a freddo	azzurra	azzurro-verde
In fiamma riducente, a caldo	rosso-opaca	verde-cupo
In fiamma riducente, a freddo	rosso-opaca	rosso-opaca

Per la determinazione della sensibilità sono stati adoperati dei soluti di solfato di rame $CuSO_4 . 5\,H_2O$, rispettivamente N/10, N/20, N/40, N/50, N/100, N/500.

Le perle sono state eseguite, nel modo dianzi indicato, con una goccia di soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 32 gocce per 1 cc. (1 goccia = $^1/_{32}$ di cc. = 0.031 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4 . 5H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5H_2O$ gr.	Quantità di Cu++ gr.	Perla al borace (in fiamma ossidante)	Perla al sal di fosforo (in fiamma ossidante)	Osservazioni
1	0,031	N/10	0,00039016	0,000099328	Verde, a caldo; azzurra, intensa, a freddo	Verde, a caldo, intensa; azzurro-verde, pallida, a freddo	Le colorazioni delle perle al sal di fosforo sono più nettamente percepibili a caldo che a freddo
1	0,031	N/20	0,00019508	0,000049664	Verde, lieve a caldo; azzurra, lieve a freddo	Verde, nettamente percepibile, a caldo; azzurra, difficilmente percepibile, a freddo	
1	0,031	N/40	0,00009754	0,000024832	Colorazioni lievissime, sia a caldo che a freddo, difficilmente percepibili	Verde, lieve, a caldo; incolora a freddo	

Il limite della sensibilità, per le perle al borace ed al sal di fosforo, è di mg. 0.0248 = γ 24.8 di catione rameico. Occorre però tener presente che a tale diluizione (N/40) le colorazioni sono difficilmente percepibili [4].

E' noto che si può riconoscere con sicurezza la presenza di tracce di rame quando alla perla ossidata e dubbiamente azzurrastra si aggiunge una traccia di stagno o di un composto stannoso, si scalda alla fiamma ossidante fino a completa soluzione dello stagno, si passa poi lentamente alla fiamma riducente e poi si allontana rapidamente dalla fiamma. La perla, incolora a caldo, diviene di colore rosso-rubino, trasparente, col raffreddamento [5].

Per ottenere la perla, in presenza di stagno, abbiamo proceduto nel modo seguente: le perle sono state eseguite, nel modo precedentemente indicato, con i relativi soluti rameici e con le perle ottenute si, è toccato, a caldo, una particella di cloruro stannoso, in modo che questa sia rimasta attaccata alla perla, scaldando quindi, prima in fiamma ossidante e poi in fiamma riducente.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4 . 5H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5H_2O$ gr.	Quantità di Cu++ gr.	Perla al borace (+ $Sn Cl_2$)	Perla al sal di fosforo (+$SnCl_2$)	Osservazioni
1	0,031	N/10	0,00039016	0,000099328	Rosso-rubino, intensissima, a freddo	Rosso-opaca, intensa, a freddo	Le colorazioni sono più nette e percepibili nelle perle al borace. Le perle al sal di fosforo osservate per trasparenza presentano colorazione azzurra, specie a caldo
1	0,031	N/20	0,00019508	0,000049664	. id.	id.	
1	0,031	N/40	0,00009754	0,000024832	id.	id.	
1	0,031	N/50	0,000078032	0,000019865	id.	id.	
1	0,031	N/100	0,000039016	0,0000099328	Rosso-rubino, intensa, a freddo	Rosso-chiaro, nettamente percepibile	
1	0,031	N/500	0,0000078032	0,0000019865	Rosso-rubino, chiaro, ma nettamente percepibile	—	

[4] EMICH consiglia di esaminare le perle molto debolmente colorate immer-

Il limite di sensibilità, in presenza di cloruro stannoso, risulta quindi corrispondente a mg. 0.0099 = γ 9.9 di catione rameico per la perla al sal di fosforo e di mg. 0.0019 = γ 1.9 di catione rameico per la perla al borace.

E' quindi da notarsi che la sensibilità delle perle, rispetto al catione rameico, passa, con l'aggiunta di cloruro stannoso, da γ 24.8 a γ 9.9 per la perla al sal di fosforo ed a γ 1.9 per la perla al borace [6]. L'addizione di cloruro stannoso permette, per conseguenza, il riconoscimento di quantità di catione rameico rispettivamente 2.5 volte minore (per la perla al sal di fosforo) e 13 volte minore (per la perla al borace) delle quantità riconoscibili mediante le perle normali.

II. Catione Cromo.

Le colorazioni delle perle, in presenza di catione cromico (Cr^{+++}), sono le seguenti:

	Perla al borace	Perla al sal di fosforo
In fiamma ossidante, a caldo	verde-gialla	verde-gialla
In fiamma ossidante, a freddo	verde-smeraldo	verde-smeraldo
In fiamma riducente, a caldo	verde-gialla	verde-gialla
In fiamma riducente, a freddo	verde-smeraldo	verde-smeraldo

Per la determinazione della sensibilità sono stati adoperati dei soluti di solfato di cromo e potassio (allume cromico) $KCr(SO_4)_2 . 12\,H_2O$, rispettivamente N/10, N/100, N/200, N/500.

Le perle sono state eseguite, nel modo dianzi indicato, con una

gendole in acqua o in xilolo ed osservandole a debole ingrandimento (cfr. Emich, Mikrochemisches Praktikum, München, 1931), pag. 90. Il medesimo Autore (l. c.) consiglia di eseguire le perle scaldando il borace, sul filo di platino, fino a quando esso schiumeggia e rigonfia e fare assorbire la goccia del soluto in esame dalla schiuma del borace, portando poi alla fiamma.

[5] Se la riduzione è troppo spinta si ha una perla incolora, che opportunamente ossidata passa al rosso-rubino.

[6] Si noti inoltre che le colorazioni delle perle, in presenza di cloruro stannoso, sono nettissime ai limiti indicati, mentre le perle ottenute senza cloruro stannoso danno colorazioni non molto nette, ai limiti indicati, come è già stato riferito precedentemente.

goccia di soluto cromico, prelevata mediante una pipetta che dà 29 gocce per 1 cc. (1 goccia $= {}^1/_{29}$ di cc. $=$ 0.034 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Quantità di $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ gr.	Quantità di Cr^{+++} gr.	Perla al borace	Perla al sal di fosforo	Osservazioni
1	0.034	N/10	0,00086055	0,00008960	Verde-smeraldo, intensa, a freddo	Verde-smeraldo, intensa, a freddo	Le perle al borace risultano più evidentemente colorate di quelle al sal di fosforo, le quali hanno tono più giallastro
1	0,034	N/100	0,000086055	0,000008960	Verde-smeraldo, chiaro	Verde-smeraldo, chiaro	
1	0,034	N/200	0,0000430275	0,00000448	Verde-smeraldo, molto chiaro	Verde-smeraldo, molto chiaro	
1	0,034	N/500	0,000017211	0,000001792	Verde-smeraldo, lievissimo, appena visibile	Verde-smeraldo, lievissimo, appena visibile	

Il limite di sensibilità, per le perle al borace ed al sal di fosforo è di mg. 0.0018 $= \gamma$ 1.8 di catione cromico. La sensibilità risulta quindi la medesima per i due tipi di perle, senza differenza di colore, tranne una lieve differenza di tono, come sopra indicato.

III. Catione Manganese.

Le colorazioni delle perle, in presenza di catione manganoso (Mn^{++}), sono le seguenti:

	Perla al borace	Perla al sal di fosforo
In fiamma ossidante, a caldo	violetta	violetta
In fiamma ossidante, a freddo	rosso-violetta	violetta
In fiamma riducente, a caldo	quasi incolora	incolora
In fiamma riducente, a freddo	quasi incolora	incolora

Per la determinazione della sensibilità sono stati adoperati dei soluti di solfato manganoso, $MnSO_4 . 4 H_2O$, rispettivamente N/10, N/20, N/50.

Le perle sono state eseguite, nel modo dianzi indicato, con una goccia di soluto manganoso, prelevata mediante una pipetta che dà 29 gocce per 1 cc. (1 goccia $= {}^1/_{29}$ di cc. $= 0.034$ cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $MnSO_4 . 4 H_2O$	Quantità di $MnSO_4 . 4H_2O$ gr.	Quantità di Mn^{++} gr.	Perla al borace (in fiamma ossidante)
1	0,034	N/10	0,00038256	0,000094254	Rosso-violetta, intensa, a freddo
1	0,034	N/20	0,00019128	0,000047127	Rosso-violetta, chiara, a freddo
1	0,034	N/50	0,00007651	0,00001885	Rosso-violetta, lieve

Il limite di sensibilità, per le perle al borace, è di mg. 0.0188 $= \gamma$ 18.8 di catione manganoso. Le perle al sal di fosforo non danno colorazione apprezzabile già con quantità di catione manganoso corrispondenti circa a mg. 0.1 (soluto N/10).

IV. Catione Nichel.

Le colorazioni delle perle, in presenza di catione nicheloso (Ni^{++}), sono le seguenti:

	Perla al borace	Perla al sal di fosforo
In fiamma ossidante, a caldo	bruna	giallo-rossastra
In fiamma ossidante, a freddo	bruno-rossastra	bruna
In fiamma riducente, a caldo	grigio-opaca	rosso-bruna
In fiamma riducente, a freddo	grigio-opaca	grigio-opaca

Per la determinazione della sensibilità sono stati adoperati dei soluti di solfato nicheloso, $NiSO_4 . 6 H_2O$, rispettivamente N/10, N/100, N/150, N/200.

Le perle sono state eseguite, nel modo dianzi indicato, con una

goccia di soluto nicheloso, prelevata mediante una pipetta che dà 29 gocce per 1 cc. (1 Goccia = $^1/_{29}$ di cc. = 0.034 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $NiSO_4 . 6H_2O$	Quantità di $NiSO_4 . 6H_2O$ gr.	Quantità di Ni++ gr.	Perla al borace (in fiamma ossidante)	Perla al sal di fosforo (in fiamma ossidante)
1	0,034	N/ 10	0,00048514	0,00010112	Bruna, netta	Bruno-giallastra
1	0,034	N/100	0,000048514	0,000010112	id.	id., pallida
1	0,034	N/150	0,000036385	0,000007584	Bruna, lieve	Bruno-giallastra appena percettibile
1	0,034	N/200	0,000024257	0,000005056	Bruna, lievissima, appena percettibile	—

Il limite di sensibilità è di mg. 0.0075 = γ 7.5 di catione nicheloso, per le perle al sal di fosforo, e di mg. 0.005 = γ 5 di catione nicheloso per le perle al borace.

V. Catione Cobalto.

Le colorazioni delle perle, in presenza di catione cobaltoso (Co^{++}), sono le seguenti:

	Perla al borace	Perla al sal di fosforo
In fiamma ossidante, a caldo	azzurra	azzurra
In fiamma ossidante, a freddo	violetto-azzurra	azzurra
In fiamma riducente, a caldo	azzurra	azzurra
In fiamma riducente, a freddo	azzurra	azzurra

Per la determinazione della sensibilità sono stati adoperati dei soluti di nitrato di cobalto, $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$, rispettivamente N/10, N/100, N/1000, N/2000.

Le perle sono state eseguite, nel modo dianzi indicato, con una goccia di soluto cobaltoso, prelevata mediante una pipetta che dà 29 gocce per 1 cc. (1 goccia = $^1/_{29}$ di cc. = 0.034 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Quantità di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gr.	Quantità di Co^{++} gr.	Perla al borace (in fiamma ossidante)	Perla al sal di fosforo (in fiamma ossidante)
1	0,034	N/ 10	0,0005003	0,00010165	Azzurra, intensa	Azzurra, intensa
1	0,034	N/ 100	0,00005003	0,000010165	id.	Azzurro-chiaro (la colorazione è maggiormente visibile a caldo)
1	0,034	N/1000	0,000005003	0,0000010165	Azzurra, pallida	Azzurra, lievissima
1	0,034	N/2000	0,000002501	0,0000005082	Azzurra, molto pallida	—

Il limite di sensibilità è di mg. 0.001 = γ 1 di catione cobalto, per le perle al sal di fosforo, e di mg. 0.0005 = γ 0.5 di catione cobalto, per le perle al borace.

La sensibilità delle perle al borace ed al sal di fosforo, per i cationi considerati può riassumersi nella seguente tabella:

Cationi	Sensibilità in γ	
	Perle al borace	Perle al sal di fosforo
Rame	24,8	24,8
Rame, in presenza di $SnCl_2$	1,9	9,9
Cromo	1,8	1,8
Manganese	18,8	—
Nichel	5	7,5
Cobalto	0,5	1

Dai dati sopra riportati si rileva che la sensibilità delle perle rispetto ai cationi rame, manganese, nichel è troppo scarsa perché se ne possa consigliare la utilizzazione nel corso dell'analisi microchimica, mentre risulta consigliabile l'uso delle perle al borace ed al sal di fosforo per il riconoscimento microchimico dei

cationi cromo e cobalto e delle perle al borace, in presenza di cloruro stannoso, per il riconoscimento microchimico del catione rame [7].

Riassunto.

Gli AA. studiano la sensibilità delle perle al borace ed al sal di fosforo rispetto ad alcuni cationi, dimostrando che la sensibilità delle perle per i cationi cromo, cobalto e rame (in presenza di cloruro stannoso) è tale da poterne consigliare l'uso per il riconoscimento microchimico di detti cationi. Le sensibilità sono rispettivamente γ 1.8 per Cr^{+++}; γ 0.5 (borace) e γ 1 (sal di fosforo) per Co^{++}; γ 1.9 per Cu^{++} (in presenza di cloruro stannoso).

Zusammenfassung.

Über die Empfindlichkeit der Borax- und Phosphorsalz-Perlen für den Nachweis einiger Kationen.

Für die Perlenreaktionen einiger Metalle wurden folgende Empfindlichkeiten (in γ) gefunden: Kupfer B.-P. 24.8, Ph.-P. 24.8 — Kupfer mit Zinnchlorür B.-P. 1.9, Ph.-P. 9.9. — Chrom B.-P. 1.8, Ph.-P. 1.8. — Mangan B.-P. 18.8, Ph.-P. wenig empfindlich. — Nickel B.-P. 5, Ph.-P. 7.5. — Kobalt B.-P. 0.5, Ph.-P. 1.

Der Kupfernachweis mit Zinnchlorür wird so durchgeführt, daß zu der in der Oxydationsflamme hergestellten, noch heißen Perle etwas festes Zinnchlorür gebracht und dann wieder erwärmt wird, zuerst in der Oxydations-, dann in der Reduktionsflamme.

Für einen mikrochemischen Nachweis sind nur die Perlenreaktionen des Chroms, Kobalts und des Kupfers mit Zinnchlorür genügend empfindlich.

---

[7] Da notarsi che la sensibilità delle perle al borace, rispetto ai cationi considerati, sono sempre più forti delle sensibilità delle corrispondenti perle al sal di fosforo.

Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse.

2. Mitteilung.

Von

H. Fritz.

Aus dem mikrochemischen Laboratorium Zivilingenieur Dr. H. Fritz, Wien IV.

(Eingelangt am 9. April 1937.)

Die mit metallfreien Lösungen, bezw. mit silberhaltigen Lösungen durchgeführten Versuche, über die kürzlich in dieser Zeitschrift[1] berichtet wurde, boten Gelegenheit, die Unterschiede bei verschiedener Beobachtungsweise des Reaktionsverlaufes sowohl im stehenden Tropfen als auch im Trockenbild festzustellen und danach die für die größtmögliche Empfindlichkeit des Nachweises günstigste Verfahrensweise auszuwählen.

Diese Versuche führten weiters zu Ergebnissen, die ein näheres Studium der Trockenbilder verdünnter Ammoniaklösungen sowie des Einflusses der in handelsüblichem Kupferblech vorhandenen Verunreinigungen mit anderen Metallen ratsam erscheinen ließen. Über die bei diesen Untersuchungen bisher gesammelten Erfahrungen, denen für die Praxis des Elektrotüpfelns auf Kupferblech erhebliche Bedeutung zukommt, soll zunächst berichtet werden.

3. Die Trockenbilder verdünnter Ammoniaklösungen auf Handelskupfer und ihre Deutung.

Im Verlaufe der Untersuchungen tauchte die Vermutung auf, daß das in den ammoniakalischen Silberlösungen vorhandene Ammoniak bei der Hautbildung am Mikrotröpfchen eine Rolle spielt und auch an der Trübung im Tröpfchen selbst beteiligt ist, allerdings erst nach Ablauf einer gewissen Zeit. Aus diesem Grunde war in der vorhergehenden Veröffentlichung eine eng begrenzte Zeitspanne von höchstens 1—2 Minuten bis zum Auftre-

[1] H. Fritz, Mikrochemie **22**, 34 (1937).

ten der Trübung durch gefälltes Silber festgelegt worden, weil nur dann die Reaktion als positiv für Silber angesehen werden kann. Die genaue Bestimmung der zulässigen Konzentrationsgrenzen für Ammoniak, innerhalb welcher eine Störung des Silber-Nachweises ausgeschlossen ist, war daher unerläßlich.

Tabelle 3, bezw. 3 a geben über den Prozentgehalt der verwendeten verdünnten Ammoniaklösungen sowie über ihr Verhalten gegen Handels-(Elektrolyt-)Kupfer Aufschluß. Besonders auffallend ist, daß — mit Ausnahme der schwächsten Ammoniakkonzentration in Versuch Nr. 32 — alle anderen Versuche Hautbildung zeigen und daß von einer bestimmten Mindestkonzentration an Ammoniak angefangen im Mikrotropfen eine Trübung auftritt. Diese beiden Erscheinungen stehen augenscheinlich in einem Zusammenhange. Zur Deutung der Versuchsergebnisse der Tabelle 3 a, betreffend die Hautbildung, erscheint die Theorie der Oberflächenspannung [2] geeignet.

Bekanntlich gibt es Substanzen, welche die Oberflächenspannung erhöhen, bezw. solche, die sie erniedrigen. Zu den letzteren zählt u. a. auch Ammoniak. Es ist weiters bekannt, daß Flüssigkeiten umso besser benetzen, je kleiner die Oberflächenspannung ist. Da nun beim Aufbringen von Flüssigkeitstropfen auf Metall zwei Grenzflächen vorhanden sind, nämlich flüssig-gasförmig und flüssig-fest, müssen kapillarchemische Einflüsse an beiden Phasengrenzflächen in Erscheinung treten. Die durchgeführten Versuche ließen diese Wirkung von Ammoniak am stehenden Tropfen sehr schön erkennen. Denn alle Versuche, welche die kritische Konzentration (die zwischen 0,16 und 0,32% Ammoniak liegt) übersteigen, zeigten verminderte Oberflächenspannung, bzw. erhöhtes Benetzungsvermögen, was sich in dem mit steigender Ammoniak-Konzentration zunehmenden Durchmesser der aufgebrachten Mikrotröpfchen von 0,005 ccm zu erkennen gibt. Bei einem Gehalt von 5% Ammoniak verfließt der Tropfen schließlich ganz breit. Es ist bekannt, daß Substanzen, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, das Bestreben haben, sich an der Oberfläche des Tropfens anzusammeln, während jene, welche die Oberflächenspannung erhöhen, sich im Tropfeninneren anreichern. Demgemäß müßte Ammoniak nach der Tropfenoberfläche wandern, wo es infolge der großen Oberfläche Gelegenheit zu rascher Verdampfung findet. Diese kurzen theoretischen Überlegungen machen den Zusammenhang zwischen Hautbildung und Oberflächenspannung verständlich.

Zur Feststellung, ob vielleicht die im Elektrolytkupfer vorhandenen Verunreinigungen mit anderen Metallen die Ursache der Hautbildung sein können, wurden die Versuche auf reinsten Kupferfolien pro analysi SCHERING-KAHLBAUM wiederholt. Es wurden

[2] H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig, 1930.

genau dieselben Versuchsergebnisse wie mit Elektrolytkupfer erhalten. Danach erscheint also die Verwendung des teuren analysenreinen Kupfers zum Tüpfeln nicht unbedingt erforderlich. Dagegen ist der sorgfältigsten Reinigung des Kupfers [3] besonderes Augenmerk zuzuwenden, damit ja jede Spur einer Oxydhaut restlos entfernt wird. Trotzdem ist es nicht gelungen, die Hautbildung am Mikrotropfen zu verhindern [4]. Da die Hautbildung auf den Verlauf und die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen keinen feststellbaren Einfluß ausübt, ist die Aufklärung der Ursache nicht unmittelbar erforderlich. Es spricht jedoch das Auftreten gefärbter Adern im Trockenbild bei stärkeren Ammoniakkonzentrationen für Kupfer als Ursache der Hautbildung, wobei die Frage offen bleibt, ob dieses Kupfer etwa noch vorhandenen Oxydhautresten oder aber einem direkten Angriff des Metalls durch Ammoniak entstammt.

Unter Zuhilfenahme der Theorie der Oberflächenspannung ließe sich der Vorgang der Hautbildung etwa folgendermaßen deuten:

Verdünntes Ammoniak löst von einer bestimmten Mindestkonzentration an — die kritische Konzentration genannt werden könnte — Kupfer, bezw. Kupferverbindungen, welche trotz intensivster Reinigung auf dem Blech zurückgeblieben sind, und nimmt diese — mindestens zum Teil — auf seinem Weg zur Tropfenoberfläche mit. Infolge der dort möglichen raschen Verdampfung des Ammoniaküberschusses, der das Kupfer zunächst in Form ammoniaklöslicher Komplexverbindungen in Lösung hält, tritt an der Tropfenoberfläche nach kürzerer oder längerer Zeit Verarmung an Ammoniak und damit die Möglichkeit zur Abscheidung der Kupferammoniak-Komplexverbindung als Haut ein, wobei jedoch für einen weiten Konzentrationsbereich annähernde Zeitkonstanz bis zum Beginn der Hautbildung zu bestehen scheint (vgl. Vers. Nr. 28—30 in Tabelle 3 a). Die im weiteren Verlaufe im Tropfen selbst auftretende Trübung würde sich durch die vorstehende Annahme gleichfalls zwanglos erklären lassen, da ja die Oberflächenspannung eine Verminderung der Ammoniak-Konzentration im Tropfeninneren bewirkt.

Gemäß der Theorie der Grenzflächenkräfte und der im Vorhergehenden darauf aufgebauten Ableitungen müßte die Wirkung derselben im Trockenbild zu einem s i c h t b a r e n A u s d r u c k ge-

[3] O. Erbacher, Z. physikal. Chem. Abt. A, **163**, 196 (1933).

[4] Nach G. Tamann und F. Arntz (Z. anorg. allg. Chem. **192**, 45 (1930) ist jedes Metallstück auch sofort nach seiner Reinigung, Abschmirgeln oder Polieren mit einer Oxydhaut bedeckt, wie aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Quecksilbertropfen auf metallischen Oberflächen hervorgeht.

langen. Das Aussehen desselben sollte verschieden sein, je nachdem ob im Tropfen Substanzen vorhanden sind, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, bezw. solche, die sie erhöhen. Dies scheint nun nach den bisherigen, allerdings noch nicht allzu zahlreichen Beobachtungen, zumindest für die erstgenannte Substanzgruppe und bei Erfüllung der chemischen Voraussetzungen tatsäch-

Tabelle 3

Trockenbilder verdünnter Ammoniaklösungen auf Kupfer.

Lfde. Zahl	% NH_3	Trockenbild-Beobachtung		Anmerkung
		senkrecht	seitlich	
22	0,16	keine Adern, schwacher Saum	keine Adern, Grund einheitl. gelbrot	
23	0,32	Grund wenig abweichend von Cu, sehr vereinzelte helle Adern	Grund rotorange, vereinzelt rotlila Flecken und helle Adern	Oberflächenspannung etwas vermindert
24	0,62	vereinzelte blaugrüne Adern	Grund rotviolett mit wenig grauen Flecken, vereinzelte dunkle Adern, kein Randring	
25	1,25	Grund grauweiß, vereinzelte blaugrüne Adern	grauer Grund mit zahlreichen rotvioletten Flecken, vereinzelt dunkle Adern, kein Randring	
26	2,5	Grund weißgrau, blaugrüne Adern, teilweise haarfeiner weißer Saum	grauer Grund mit rotvioletten Flecken, Adern scharf hervortretend, dunkler haarfeiner Saum	
27	5,0	innen reichlich blaugrüne Adern, kräftiger grauweißer Außensaum	gelbbraune Flecken, rotviolette Anlauffarben, grauer Grund und Saum, blaugrüne Adern scharf hervortretend	

Tabelle 3 a

Verhalten verdünnter Ammoniaklösungen gegen Kupfer

Lfde. Zahl	Prozentgehalt NH_3	Verhalten gegen Cu	Hautbildung beginnt nach
28	2	bald Trübung	4 Minuten
29	1	nach 2 Minuten Trübung	4 Minuten
30	0,5	nach 4 Minuten schwache Trübung	4 Minuten
31	0,2	keine Trübung	15 Minuten sehr schwach
32	0,1	keine Trübung	—

lich der Fall zu sein. Zieht man zur Beurteilung dieser interessanten Frage die Versuchsergebnisse der Tabelle 3 heran, so ergibt sich folgendes:

Bei einem Ammoniakgehalt von 0,32% (Vers. Nr. 23) zeigen sich neben einer merklichen Verminderung der Oberflächenspannung im Trockenbild vereinzelte helle Adern. Es kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß das Auftreten von Adern im Trockenbild mit der Hautbildung am Mikrotröpfchen in Zusammenhang steht, denn diese Adern sind ja nichts anderes als eingetrocknete Hautfältchen. In Tabelle 3 sind diese Adern teils als farblos, teils als mehr oder weniger intensiv gefärbt angegeben. Es darf angenommen werden, daß die Adern gleiche chemische Zusammensetzung besitzen und ihre Färbung mit steigendem Ammoniakgehalt zunimmt, also von diesem abhängt.

Wird ein Tropfen konzentriertes Ammoniak auf Kupfer aufgebracht, so verfließt derselbe sofort ganz breit und es tritt alsbald eine starke Trübung auf. Bei seitlicher Beobachtung des Tropfens erscheint die Randzone stark blau gefärbt, nach dem Eintrocknen ist die Randzone grau. Auch bei den Versuchen Nr. 26 und 27, die stärkere Ammoniakkonzentration aufweisen, war Blaufärbung in der Randzone feststellbar. Die Wirkung der Oberflächenspannung tritt also offensichtlich sowohl in der Randzone (vgl. Ringbildung[5]) als auch an der Oberfläche des Tropfens (vgl. Adern) im Trockenbild sichtbar hervor.

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen dürfte auch bei einschlägigen physikochemischen Untersuchungen wertvolle Dienste leisten.

Wie aus Tabelle 3, bezw. 3a weiters hervorgeht, üben schon Ammoniakkonzentrationen von 0.2% und darunter keinen sichtbaren Angriff auf Kupfer aus und können daher auch im Trockenbild nicht mehr störend wirken. Da so geringe Ammoniakkonzentrationen auch keine Trübung mehr hervorrufen (vgl. Vers. Nr 31 und 32), kann angenommen werden, daß Ammoniakkonzen-

[5] Inwieweit hier Beziehungen zu der auf kolloidchemischen Vorgängen beruhenden Bildung der bekannten Liesegangringe bestehen, müßte besonders untersucht werden. Vgl. diesbezüglich z. B. Davies, C. 1923, I, 361; III, 1055, der über das Auftreten rhythmischer Streifen von Farbstoff auf Filtrierpapier beim langsamen Verdampfen berichtet.

trationen bis zu 0,2% beim Tüpfeln auf Kupfer unbedenklich sind. Diese Feststellung bedeutet praktisch die Zulässigkeit eines ziemlich erheblichen Ammoniaküberschusses, da es sich bei dieser Methode um eine ausgesprochene Mikromethode handelt, die speziell zum Nachweis der durch Kupfer fällbaren Metalle in der Größenordnung von Hundertstelprozenten abwärts besonders geeignet sein soll. Es wird im Folgenden noch gezeigt werden, daß sowohl der Verlauf der Trübungsreaktion als auch die Trockenbilder gerade im Gebiete von 1 γ im Mikrotropfen von 0,005 cm^3 abwärts die deutlichsten Unterschiede aufweisen, das Verfahren also im Gebiete großer Verdünnung erst richtig leistungsfähig wird. Daher wurde auch bei den Versuchen dem Gebiete höherer Metallkonzentrationen (von 1 γ und darüber), in welchem ein zusammenhängender, mit freiem Auge sichtbarer Metallniederschlag auf Kupfer auftritt, keine besondere Beachtung zugewendet.

4. Die günstigste Beobachtungsweise des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen.

Bei Versuchen mit stärker konzentrierten Mercurichloridlösungen (1 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm^3) war es aufgefallen, daß die Trübung unmittelbar über dem Kupferblech entsteht. Es bildet sich scheinbar zunächst ein ringförmiger Schleier, der tatsächlich nur durch Lichtreflex zustandekommt. Je geringer der Quecksilbergehalt der untersuchten Lösung ist, desto schwächer wird der Schleierring. Man muß daher die Beobachtung des Reaktionsverlaufes in der Weise vornehmen, daß das Kupferblech mit den aufgesetzten Mikrotröpfchen in Kinnhöhe gebracht wird, wobei man sich gleichzeitig, den jeweiligen Beleuchtungsverhältnissen entsprechend, nach halblinks oder halbrechts vor-, bezw. rückwärts wendet und derart das Tröpfchen im auffallenden Lichte betrachtet. Es empfiehlt sich die Verwendung einer Lupe, um das Auge nicht allzu sehr anzustrengen. Zunächst visiert man den Tropfen bei genau waagrechter Stellung des Kupferblechs an und neigt sodann dasselbe ganz langsam abwechselnd etwas nach links, bezw. rechts, sodaß das Spiegelbild des Tropfens auf dem polierten Kupferblech sichtbar wird. Es erscheint bei dieser Beobachtungs-

weise ein Körper von etwas abgeflachter Kugelgestalt, der zunächst ganz durchsichtig ist. Sowie die Trübungsreaktion in das Gebiet der Sichtbarkeit gelangt, erscheint dieser kugelförmige Körper in der Mitte horizontal durch eine weiß gefärbte Fläche geteilt. Hebt man jetzt das Blech auf Augenhöhe in waagrechter Stellung, so kann man die allmähliche Verbreiterung des Schleierringes deutlich wahrnehmen. Beläßt man dagegen das Blech in der ursprünglichen Lage und neigt es langsam gegen die Horizontale, so erscheint der Tropfen infolge des Lichtreflexes von der getrübten Blechoberfläche trüb, obzwar die Trübung tatsächlich gar nicht den ganzen Tropfen umfaßt. Durch die eben beschriebene Beobachtungsweise können auch verschwindend geringe Trübungen sicher wahrgenommen werden, ohne daß man sich besonderer optischer Hilfsmittel bedienen muß. Es kommt nur darauf an, die jeweils günstigste Beleuchtung des Mikrotröpfchens zu suchen. Tageslicht ist unbedingt vorzuziehen, da bei künstlichem Licht die Feinheiten der Trübungsreaktion nicht mit gleicher Sicherheit wahrgenommen werden können und überdies das Auge rasch ermüdet.

Die Feststellung, daß die Trübung bei Untersuchungen quecksilberhaltiger Lösungen am Grunde des Tröpfchens beginnt, ist für die Sicherheit dieses Nachweises von größter Bedeutung. Denn Blindversuche, die mit reinen Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration durchgeführt wurden, haben ergeben, daß auch bei diesen nach einiger Zeit eine sowohl bei senkrechter als auch seitlicher Beobachtung wahrnehmbare Trübung auftritt. Jedoch zeigt sich diese gleichmäßig im ganzen Tröpfchen und sticht auch in der Färbung von der auffallend bläulichweißen Quecksilbertrübung ab.

5. Das Verhalten quecksilberhaltiger Lösungen beim Tüpfeln auf Kupferblech.

a) Versuche mit Mercuricyanidlösungen.

Bekanntlich[6] ist Mercuricyanid in wässerigen Lösungen fast gar nicht elektrolytisch dissoziiert. Es war daher zu erwarten, daß eine derartige Lösung innerhalb der verhältnismäßig kurzen

[6] K. A. Hofmann u. H. Wagner, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1628 (1908).

Zeit bis zur Verdampfung des Mikrotröpfchens weder einen Angriff auf das Kupferblech ausüben noch Quecksilber abscheiden wird. In der Tat zeigt Versuch Nr. 33 in Tabelle 4, daß eine Mercuricyanidlösung mit einem Quecksilbergehalt von 1 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm^3 keine Quecksilberfällung oder Trübung auf Kupferblech zeigt. Wie K. A. Hoffmann und H. Wagner in der bereits zitierten Arbeit[6] gezeigt haben, bewirkt ein Zusatz von wenigen Tropfen Kalilauge zu einer Mercuricyanidlösung elektrolytische Dissoziation derselben, welche nach den genannten Forschern der Bildung einer Komplexverbindung $Hg(CN)_2 . KOH . H_2O$ zuzuschreiben ist. Es wurde nun versucht, die Dissoziation des Mercuricyanids durch Zusatz von Ammoniak zu bewirken und dadurch die Fällbarkeit des Quecksilbers auf Kupferblech aus dieser Lösung herbeizuführen. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche ist in den Versuchen Nr. 33 bis 47 der Tabellen 4 und 4a festgehalten. Schon ein Prozentgehalt von 0,025 Ammoniak bewirkt eine zur Fällung von Quecksilber aus Mercuricyanidlösung ausreichende elektrolytische Dissoziation dieser Verbindung.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Trockenbilder zeigen als charakteristisches Merkmal eine mit freiem Auge wahrnehmbare deutliche Kernbildung in der Mitte des eingetrockneten Tröpfchens. Die Größe des Kerns, der grauweiße Färbung zeigt, steht anscheinend mit der Quecksilberkonzentration in Zusammenhang, und zwar nimmt der Durchmesser desselben mit steigender Verdünnung (fallender Quecksilberkonzentration) der Lösung zu. Bei der geringsten angewandten Quecksilberkonzentration erstreckt sich der Kern fast über die gesamte Fläche des eingetrockneten Tröpfchens. Durch die Kernbildung im Trockenbild unterscheidet sich dieses in charakteristischer Weise von allen anderen, bei den bisherigen Versuchen erhaltenen Trockenbildern. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten quecksilberhaltiger Lösungen (z. B. von silberhaltigen) könnte in einem Einfluß der Phasengrenzfläche liegen, denn Substanzen, welche die Oberflächenspannung erhöhen, haben auch geringeres Benetzungsvermögen. Quecksilber und seine Salze gehören aber bekanntlich zu dieser Substanzgruppe.

Es muß hervorgehoben werden, daß die mit Ammoniak in geringer Menge versetzten, stark verdünnten Mercuricyanidlösungen — in hoher Schicht von oben betrachtet — leicht getrübt erschei-

nen. Trotzdem verläuft der Quecksilbernachweis in diesen Lösungen bis zu einem Gehalt von 0,05 γ im Mikrotropfen von 0,005 cm³ positiv. Die Versuche zur Klärung dieser Frage sind noch nicht abgeschlossen.

Über die Trockenbilder der Versuche in Tabelle 4 bezw. 4 a sei zusammenfassend bemerkt, daß außer der bereits erwähnten Kernbildung kein gemeinsames Merkmal besteht. Bei höheren Quecksilbergehalten (von 0,5 γ aufwärts) besteht auch innerhalb einer und derselben Konzentrationsstufe keine Konstanz im Aussehen der Trockenbilder. Dabei dürfte wohl die Beschaffenheit der Metalloberfläche eine wesentliche Rolle spielen, insbesondere die verschiedene Reaktionsfähigkeit einzelner Punkte derselben und das damit in Zusammenhang stehende Auftreten von Lokalelementen

Tabelle 4

Zusammensetzung und Verhalten von Mercuricyanidlösungen.

Lfde. Zahl	Prozentgehalt Hg	Prozentgehalt NH_3	1 Mikrotropfen v. 0,005 cm³ enthält γ Hg	Verhalten gegen Kupfer	Trockenbild	Anmerkung
33	0,02	—	1	keine Trübung, kein Angriff	Cu matt, weißer Saum	
34	0,02	0,05	1	kräftige Trübung	ungleichartig, Saum teils blau gefärbt kleiner grauer Kern	bei 4 Tropfen Grund grüngelb
35	0,01	0,025	0,5	nach 10 Minuten sehr schwache Trübung	kleiner grauer Kern, matter Cu-Ring, weißer Saum	
36	0,01	0,05	0,5	Nach 2 Minuten deutliche Trübung		
37	0,004	0,05	0,2	nach 3 Minuten beginnende Trübung		
38	0,002	0,05	0,1	nach 5 Minuten deutliche Opaleszenz	großer grauer Kern	
39	0,001	0,05	0,05	nach 7 Minuten beginnende Opaleszenz		alle 6 Tropfen positiv

bezw. Löslichkeitslokalelementen[3]. Zwischen den theoretischen Grundlagen des Elektrotüpfelns auf blanken Metallen und dem überaus schwierigen und komplizierten Problem der Metallkorosion bestehen tiefgreifende Beziehungen, die noch eingehenden Studiums bedürfen. Einen ausgezeichneten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Theorie der Lokalelemente brachte J. ECKELL in der Zeitschrift für Elektrochemie **38**, 13 (1932).

Abbildung 1 zeigt eine Photographie der Trockenbilder von Mercuricyanidlösungen auf Elektrolytkupfer, deren Zusammensetzung

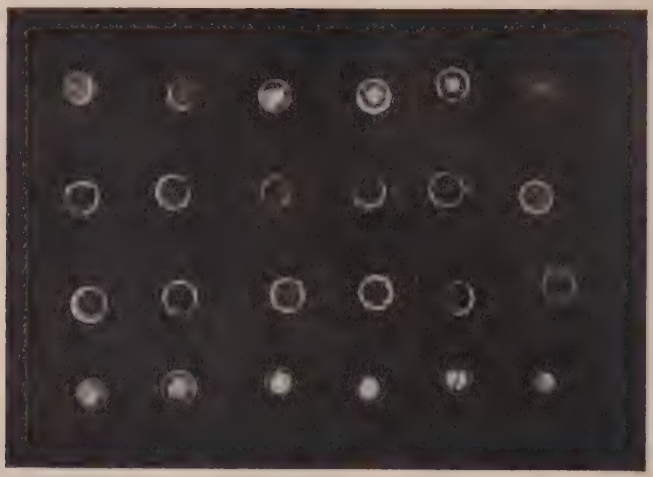
Tabelle 4a

Abhängigkeit der Trübungsreaktion vom Ammoniakgehalt.

Lfde. Zahl	Prozentgehalt Hg	Prozentgehalt NH_3	Verhalten gegen Cu	Trockenbild (seitlich)	Anmerkung
40	0,01	0,025	nach 1 Min. Trübung	Dunkler Randring, kleiner dunkler Kern	knapp vor dem Eintrocknen Hautbildung
41	0,002	0,95	nach 3 Min. Trübung	blauer Randring, innen purpurrot	Tropfen von oben betrachtet gelb, stark nachdunkelnd
42	0,001	0,5	nach 2 Min. Trübung	bläulichroter Randring, innen orange	Tropfen von oben betrachtet nach 15 Minuten deutlich gelb
43	0,0004	0,2	nach 2 Min. Trübung	orange Randring, schwach gelbgrauer großer Kern	keine Gelbfärbung des Tropfens
44	0,002	0,2	nach 4 Min. Trübung	durchgehend hellblau, kleiner Kern	Trübung nicht wie normal vom Boden aus beginnend, von oben betrachtet gelber Kern
45	0,001	0,1	nach 5 Min. Trübung	hellblauer Randring, etwas größerer Kern	
46	0,0004	0,05	nach 2 Min. Trübung	grosser grauer Kern, schmaler Randring, mattes Cu	Trübung vom Boden beginnend
47	0,0002	0,025	nach 5 Min. sehr schwache Trübung	sehr kleiner Kern und Randring von weißlicher Färbung	Reaktion unsicher

Versuch Nr. 41: Kurz vor dem Eintrocknen erschien der Tropfen am Rande rosenrot, in der Mitte gelbbraun gefärbt.

und Verhalten aus den Versuchen Nr. 40 bis 43 der Tabelle 4a ersichtlich ist.



Erläuterungen zu Abb. 1 (Vergrößerung ca. 2½fach).

Das Photographieren der Trockenbilder auf dem stark spiegelnden und nicht vollkommen plan liegenden Kupferblech bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Infolge der durch die vorerwähnten Umstände bewirkten verschiedenen Beleuchtung ergeben sich *scheinbar* erheblichere Unterschiede im Grundcharakter der Trockenbilder der gleichen Versuchsreihe als sie tatsächlich vorhanden sind. Gleichwohl vermittelt die Photographie eine Vorstellung des allgemeinen Charakters der verschiedenen Trockenbilder, so gut dies eben im Schwarz-Weiß-Bild möglich ist.

Reihe 1 von oben (Vers. Nr. 40) zeigt in den rechten vier Tropfen die Ausbildung des *kleinen* Kerns.

Reihe 4 (Vers. Nr. 43) zeigt den *großen* Kern, zu dessen Bildung stark verdünnte Mercuricyanidlösungen neigen.

Reihe 2 (Vers. Nr. 41) läßt die vollkommene Umkehrung des Trockenbildcharakters bei höheren Ammoniak-Konzentrationen erkennen. Man sieht deutlich den hellen Randring (im Trockenbild blau) und den großen dunklen Innenteil (im Trockenbild purpurrot). Ein grauer Kern ist nicht erkennbar.

Reihe 3 (Vers. Nr. 42) veranschaulicht die Wirkung eines gleichfalls die kritische Konzentration übersteigenden Ammoniakgehalts der untersuchten Lösung, der etwa die Hälfte desjenigen der Reihe 2 betrug. Der Grundcharakter des Trockenbildes stimmt mit jenem der Reihe 2 überein, die Färbung ist jedoch ganz anders. Randring bläulichrot, Innenteil orange.

Auch bei der Betrachtung der Trockenbilder erwies sich sowohl senkrechte als auch seitliche Beobachtung im auffallenden Licht als vorteilhaft, weil auf diese Weise manches Detail hervortritt, das sonst leicht übersehen wird. (Vgl. diesbezüglich Tabelle 3, in welcher die Unterschiede dieser beiden Beobachtungsweisen angeführt sind.)

b) Versuche mit Mercurichloridlösungen.

Tabelle 5 gibt einige Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen wieder. Bis zu einem Quecksilbergehalt von 0,5 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm³ erfolgt sichtbare Ausfällung von metallischem Quecksilber, bei darunter liegenden Quecksilbergehalten ist keine Metallfällung auf dem Kupfer mit freiem Auge wahrnehmbar[7].

Die Trockenbilder zeigen nichts Charakteristisches. Bei höheren Quecksilbergehalten als 0,5 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm³

Tabelle 5

Zusammensetzung und Verhalten von Mercurichloridlösungen.

Lfde. Zahl	Prozentgehalt Hg	1 Mikrotropfen enthält Hg	Verhalten gegen Cu	Anmerkung
48	0,02	1	sofort starke Trübung	einheitlich kräftiger Hg-Niederschlag über den ganzen Tropfenumfang
49	0,01	0,5	sofort schwache Trübung	in der Mitte des Tropfens Hg-Niederschlag
50	0,002	0,1	nach 2 Minuten schwache Trübung	Trockenbild: Cu gelbrot, heller Saum
51	0,001	0,05	nach 10 Minuten sehr schwache Trübung	Trockenbild: wie Versuch Nr. 50

Bei senkrechter Beobachtung der Versuche Nr. 49 bis 51 war keine Trübung wahrnehmbar, sondern nur bei seitlicher.

[7] V. Majer, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **39**, 439 (1933) hat in einer Untersuchung über die Kinetik der Quecksilber-Abscheidung an Kupferdrähten aus hochverdünnten Mercurichloridlösungen (10^{-5} bis 10^{-7} g/Mol l) festgestellt, daß dieselbe formal als Reaktion erster Ordnung verläuft und auch in diesem Konzentrationsgebiet alle Merkmale eines Diffusionsvorganges besitzt.

kommt neben der sichtbaren Quecksilberfällung der Angriff der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure im Trockenbild zum Ausdruck (Gelbfärbung durch Cuprochlorid), während bei darunter liegenden Quecksilbergehalten keine auffallende Veränderung der Kupferoberfläche wahrnehmbar ist. Vor allem fehlt hier der beim Tüpfeln mit Mercuricyanidlösungen festgestellte Kern im Trockenbild.

Aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 5 geht hervor, daß durch Tüpfeln mit Mercurichloridlösungen auf Kupfer der Nachweis von Quecksilber bis zu einem Gehalt von 0,05 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 ccm möglich ist.

c) Versuche mit anderen Quecksilbersalzlösungen.

Zum Abschluß wurde noch der Quecksilbernachweis aus Mercurinitrat- und Mercuroacetat-Lösung versucht. Es ergab sich für erstere Lösung eine Erfassungsgrenze von 0,05 γ und für letztere eine solche von 0,02 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm³.

Das Ergebnis der mit quecksilberhaltigen Lösungen durchgeführten Versuche kann kurz wie folgt zusammengefaßt werden:

Die Erfassungsgrenze des Quecksilbernachweises durch Tüpfeln auf Kupferblech liegt je nach Art des jeweils vorliegenden Salzes in reinen Lösungen dieses Elementes zwischen 0,02 γ bis 0,05 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm³. Die Quecksilberfällung wird im Gebiete größerer Verdünnung (von 0,5 γ im Mikrotröpfchen von 0,005 cm³ abwärts) durch ihr Auftreten unmittelbar am Kupferblech in Form eines bläulichweißen Belages, der sich allmählich (jedoch nur scheinbar) zu einem Schleierring ausbildet, besonders bemerkenswert, weil höchstwahrscheinlich kolloidchemische Vorgänge vorliegen. Darauf deutet teilweise auch das Aussehen der Trockenbilder hin, in welchen überdies auch der Einfluß der Phasengrenzflächen zu einem sichtbaren Ausdruck gelangt. Besonders auffallend ist das Auftreten einer Gelbfärbung in Vers. Nr. 41 und etwas schwächer in Vers. Nr. 42 sowie die starke Adsorption der jeweils entstehenden Kupfersalze an den Niederschlägen. Daraus könnte geschlossen werden, daß innerhalb bestimmter Konzentrationsstufen und bei Vorliegen entsprechender chemischer Bedingungen eine Fällung in kolloider Form erfolgt.

Die Versuche mit goldhaltigen Lösungen dürften infolge der charakteristischen Färbungen kolloiden Goldes einen guten Einblick in den Reaktionsmechanismus beim Tüpfeln auf Kupfer ermöglichen.

Bei den mit Mercuricyanidlösungen erhaltenen Trockenbildern ist vor allem der festgestellte Kern charakteristisch, und die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Quecksilbernachweises sowie des Aussehens der Trockenbilder vom Ammoniakgehalt der Lösung besonders auffallend. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Harnstoffmengen.

Von

W. Brandt.

Aus der Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität Breslau; Vorstand: Prof. Dr. E. Schmitz.

(Eingelangt am 4. April 1937.)

Zur Harnstoffbestimmung bestehen eine Reihe von brauchbaren Methoden, die entweder auf einer Bestimmung des aus Harnstoff durch Urease frei gemachten Ammoniaks oder auf einer Wägung des durch Xanthydrol ausgefällten Dixanthyl-Harnstoffs beruhen. Die Erfaßbarkeit des Harnstoffs reicht bei diesen Methoden jedoch nur herab bis in Größenordnungen von 10^{-3} g pro Kubikzentimeter. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, welche die Bestimmung von Harnstoffmengen in der Größenordnung von 10^{-6} g pro Kubikzentimeter erlaubt. Die Bestimmungsmethode ist eine kolorimetrische und für Harnstoff weitgehend spezifisch. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Harnstoff wird in stark schwefelsaurer Lösung mit einer bekannten Menge Nitrit umgesetzt. Das unverbrauchte Nitrit wird über einen Azofarbstoff kolorimetrisch bestimmt. Nach dem Vorgang von Endres und Kaufmann [1], welche kleine Mengen Jod mit einem Überschuß von Hydroxylamin reduzierten und die dabei entstehende salpetrige Säure über den Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und Naphthylamin bestimmten, wurde

[1] Z. physiol. Chem. **243**, 144 (1936).

in unseren Versuchen ebenfalls aus der durch den Harnstoff nicht verbrauchten salpetrigen Säure mit Sulfanilsäure das Diazoniumsalz gebildet und dieses mit α-Naphthylamin gekuppelt. Da die Azofarbstoffbildung in der von der Harnstoffzersetzung her stark sauren Lösung nur schwach und langsam vor sich geht, muß die Lösung durch Zusatz von Natriumacetat vor der Diazotierung mit Sulfanilsäure abgestumpft werden. Da die sich entwickelnde Farbe außerdem stark von der Temperatur abhängig ist, müssen sowohl alle Reaktionslösungen in einem Thermostaten gehalten und bei konstanter Temperatur zugesetzt werden, als auch muß vermieden werden, daß in der Reaktionslösung lokale Wärmebildungen auftreten. Es wurde deshalb die stark schwefelsaure Harnstofflösung vor dem Sulfanilsäurezusatz stark verdünnt, um die Auswirkung der Verdünnungswärme bei der Zugabe der Sulfanilsäure hintanzuhalten.

Nach vielen Kontrollversuchen, in denen die optimale Temperatur, Einwirkungszeit der salpetrigen Säure auf den Harnstoff, Verdünnung der schwefelsauren Lösung, Konzentration des Natriumacetats, der Sulfanilsäure und des α-Naphthylamins erprobt wurde, um die Reaktion möglichst kleine Mengen Harnstoff mit stets reproduzierbarer Genauigkeit anzeigen zu lassen, ergab sich folgendes Vorgehen als das beste:

Zu 1 ccm Harnstofflösung mit 1—20 γ Harnstoff werden 0,5 ccm 50%ige Schwefelsäure gegeben und 0,1 ccm KNO_2-Lösung (am besten mit einer Blutzuckerpipette unter Ausspülen mit der schwefelsauren Harnstofflösung). Diese Mischung wird im tadellos sauberen Reagensglas, mit einem Korken verschlossen, in einen Thermostaten von 25° gebracht und dort vier Stunden belassen. Dann wird sie mit 5 ccm wässriger Natriumacetat-Lösung unter Umschwenken des Reagensglases verdünnt. Nach genau 10 Minuten wird sie auf dieselbe Weise mit 2 ccm Sulfanilsäure-Lösung und nach weiteren 15 Minuten mit 1 ccm α-Naphthylamin-Lösung verdünnt. Die drei letzteren Lösungen befanden sich vor der Zugabe schon einige Zeit im Thermostaten und hatten dessen Temperatur angenommen. Innerhalb 10 Minuten nach Zugabe des Naphthylamins hat sich die rote Farbe des Azofarbstoffes voll entwickelt und ist auch nach 24 Stunden noch konstant geblieben. Die Farbstoffkonzentration wurde im Photometer von Leitz (Leifo) bei

einer Schichtdicke von 3 cm und mit Hilfe des grünen Filters 530 gemessen. Aus Winkelablesungen am Leifo und zugehörigen bekannten Harnstoffkonzentrationen kann man sich eine Eichkurve aufstellen, aus der sich später unbekannte Harnstoffkonzentrationen sofort ablesen lassen. Die folgende Kurve I zeigt eine derartige Eichkurve. Bei dem beschriebenen Vorgehen lassen sich Harnstoffkonzentrationen bis zu 20 γ gut bestimmen. Die Fehlergrenze lag bei unseren Versuchen bei 5%. Die Eichkurve muß nachgeprüft

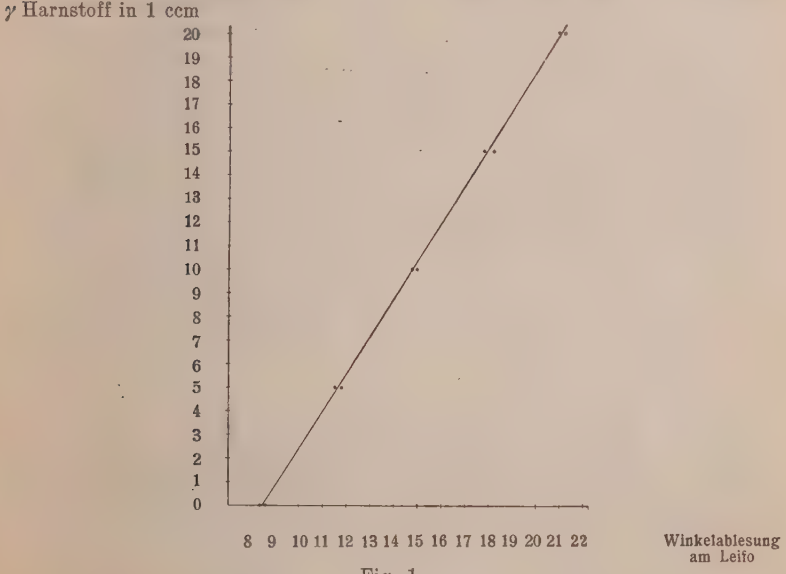


Fig. 1.

oder neu aufgestellt werden, wenn die Reagenslösungen verdorben oder neue bereitet worden sind.

Um zu prüfen, ob unter den angegebenen Bedingungen andere Stoffe neben dem Harnstoff die Reaktion stören, wurden sowohl zu Lösungen, die 0 γ, als auch zu solchen, die 20 γ Harnstoff enthielten, jeweils 100 γ Eieralbumin, Kreatin, Glykokoll und Harnsäure gegeben. Die hierbei gemessenen Azofarbstoffkonzentrationen waren dieselben wie diejenigen ohne Zugabe jener Substanzen zum Harnstoff.

Die Harnstoffzersetzung durch salpetrige Säure kann nach

Claus [2], je nach den Reaktionsbedingungen, in verschiedener Weise erfolgen. Nach den Untersuchungen von Claus bestehen die folgenden drei Möglichkeiten

$$\text{I. } 1\ CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = \quad CO_2 + 2\,N_2 + 2\,H_2O$$
$$\text{II. } 2\ CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + 2\,N_2 + CO_2$$
$$\text{III. } 2\ CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,N_2 + CO_2 + 2\,H_2O$$

Danach können also, je nach den Versuchsbedingungen, 2 Mol salpetrige Säure im Endeffekt einmal 2 Mol, das anderemal nur 1 Mol Harnstoff verbrauchen. Es kommt dabei ganz darauf an, ob die salpetrige Säure im Überschuß, d. h. mehr als 1 Mol auf 1 Mol Harnstoff, vorliegt, ob starke Säuren zugegen sind, ob man beide Lösungen in der Kälte zueinander gibt oder ob man in die heiße Harnstofflösung allmählich die salpetrige Säure einträgt. Es nimmt deshalb nicht wunder, daß unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen pro Harnstoffzunahme um 1 γ die Konzentration der salpetrigen Säure nicht stetig um einen sich gleich bleibenden Betrag fällt (siehe Tabelle I) und daß z. B. 20 γ Harnstoff noch nicht ¼ der HNO_2-Menge verbrauchen, die sie theoretisch nach Gleichung I umsetzen sollten. Unterstellt man nämlich den Reaktionsverlauf nach Gleichung I, so verbrauchen 1 γ Harnstoff 1,65 γ HNO_2 oder 2,84 γ KNO_2. Nun enthalten 0,1 ccm unserer KNO_2-Lösung 20 γ KNO_2 oder 11 γ HNO_2. Es ist nicht anzunehmen, daß unter unseren gelinden Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur = 25°, 4 Stunden lang; höhere Temperaturen verbieten sich wegen HNO_2-Verlusten) die Umsetzung zwischen Harnstoff und salpetriger Säure quantitativ verläuft, sondern wahrscheinlich wird sich je nach der Harnstoffkonzentration ein Gleichgewichtszustand einstellen, der — gemessen an der Menge verbrauchter HNO_2, wie aus Figur II und Tabelle 1 (Wert für Δ) ersichtlich — bei hohen und niedrigen Harnstoffkonzentrationen mehr nach der Seite des Harnstoffs, bei mittleren dagegen mehr nach der Seite von dessen Zersetzungsprodukten verschoben ist. Es sei angemerkt, daß in unseren Versuchen höhere KNO_2-Konzentrationen als die verwandte nicht brauchbar waren, da die alsdann auftretenden Farbstärken wohl sehr groß, die Differenzen zwi-

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 140 (1871).

schen ihnen bei den verschiedenen Harnstoffkonzentrationen jedoch sehr gering wurden und dadurch die Genauigkeit der Methode litt.

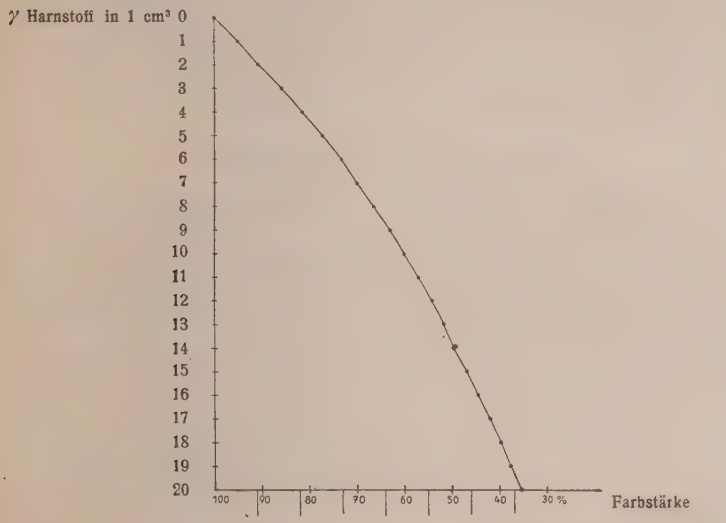


Fig. 2.

Tabelle 1.

Harnstoff-Konzentration	Extinktionsmodul	Farbstärke	γ HNO_2 unverbraucht	γ HNO_2 verbraucht vom Harnstoff	Differenz $\triangle$
0 γ	0,403	100 %	11,00	0,00	
5 γ	0,310	77,6 %	8,45	2,55	> 2,55
10 γ	0,243	60,3 %	6,56	4,44	> 1,89
15 γ	0,190	47,1 %	5,11	5,89	> 1,45
20 γ	0,143	30,5 %	3,85	7,95	> 2,06

Figur II und Tabelle 1 werden nach folgenden Erwägungen verständlich: Die Azofarbstoffbildung aus salpetriger Säure, Sulfanilsäure und α-Naphthylamin folgt dem BEER'schen Gesetz, d. h. die Menge gebildeten Azofarbstoffs ist der HNO_2-Konzentration proportional. Setzt man die bei 0 γ gemessene Farbstoffkonzentration gleich 100, so lassen sich mit Hilfe der in Figur I niedergelegten

Ablesungen die zu den einzelnen Harnstoffkonzentrationen zugehörigen Farbstoffkonzentrationen in Prozenten der bei 0 γ gemessenen Farbstärke ausdrücken. Da diese Farbstärke bei 0 γ Harnstoff 20 γ KNO_2 entspricht, läßt es sich berechnen, um wieviel γ die HNO_2-Menge im Reaktionsgemisch abnimmt, bei einer Zunahme der Harnstoffkonzentration von 0 auf 1, 2, 3 . . . 20 γ.

Angewandte Lösungen:

I. KNO_2-Lösung. 2 g KNO_2 p. A. in 1000 ccm H_2O gelöst; hiervon 10 ccm ad 100 ccm H_2O.

II. Natriumacetat-Lösung. 100 g Na-Acetat krist. p. A. (Merck) in 100 ccm H_2O gelöst; 20 ccm dieser Lösung mit 30 ccm H_2O verdünnt.

III. Sulfanilsäure-Lösung. 0,15 g Sulfanilsäure p. A. (Merck) in 1000 ccm H_2O gelöst.

IV. α-Naphthylamin-Lösung. 0,3 g α-Naphthylamin p. A. (Merck) mit 2,5 ccm reinstem Eisessig versetzt und ad 100 ccm H_2O aufgefüllt.

Alle Lösungen sollen immer möglichst frisch bereitet sein.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Harnstoffmengen bis 20 γ in 1 ccm H_2O beschrieben.

2. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Der Harnstoff wird mit einer bestimmten Menge salpetriger Säure zur Reaktion gebracht; die unverbrauchte salpetrige Säure wird über den Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und α-Naphthylamin bestimmt.

3. Die Anwesenheit von Glykokoll, Kreatin, Harnsäure und Eieralbumin neben dem Harnstoff stört die Reaktion in weiten Grenzen nicht.

4. Nach den Versuchsergebnissen wird die Art der Umsetzung zwischen Harnstoff und salpetriger Säure unter den Bedingungen des Versuchs diskutiert.

Über die Grundlagen der Mikro-Wägetechnik.

Von

Heinz Sternberg.

(Wien.)

(Eingelangt am 26. April 1937.)

Die mikrochemische Waage stellt eine Waagentype dar, welche es gestattet, bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Wägungen das Gewicht eines Körpers bis zu einer Maximalbelastung von 20 g mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3 γ zu reproduzieren. Diese Genauigkeit ist bei größerer Belastung und zeitlich auseinanderliegenden Wägungen nach den Untersuchungen Schwarz-Bergkampf's [1] praktisch nur dann zu erreichen, wenn das Waagzimmer dauernd auf einer, innerhalb weniger Zehntelgrade konstanten Temperatur gehalten wird. Ist dies nicht der Fall, so können Schwankungen bis zu 60 γ auftreten. Es ist daher zwischen der hochentwickelten Technik des Waagenbaues, welche diese große Genauigkeit in der Ermittlung des Gewichtes ermöglicht, und der unzulänglichen Technik in der Durchführung der Wägung zu unterscheiden. Die obenerwähnten Schwankungen sind sonach nicht auf eine verminderte Empfindlichkeit bzw. Genauigkeit der Waage zurückzuführen, sondern lediglich eine Folge äußerer Einflüsse und können z. B. für das richtige Gelingen einer Kohlenwasserstoffbestimmung von ausschlaggebender Bedeutung sein. Diese Erkenntnis, welche für die gesamte Mikro-Gravimetrie von grundlegender Bedeutung ist, war Anlaß, um auf Grund experimenteller Untersuchungen die Mikrowägetechnik so zu vervollkommnen, daß die hohe Genauigkeit der Mikrowaage voll ausgenützt werden kann.

Durch die Verwendung offener Absorptionsapparate, wie sie von F. Pregl eingeführt wurden, war eine Gewichtskonstanz auf längere Zeit nicht möglich. Man begnügte sich daher, die Apparate dann als gewichtskonstant zu bezeichnen, wenn sie innerhalb eines

[1] Z. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

Zeitraumes von 10—20 Minuten, bei Wiederholung der Wägung, keine größere Gewichtsänderung aufwiesen als ± 5 γ. Erst als man daranging, mit verschließbaren Apparaten zu arbeiten, bei welchen eine Gewichtskonstanz für längere Zeit zu erwarten war, zeigten sich die Mängel, welche der bisherigen Wägetechnik anhafteten und sicherlich Ursache vieler Fehlresultate gewesen waren.

Auf Grund von Erfahrungen und experimentellen Untersuchungen über die Genauigkeit der Wägung von Absorptionsapparaten hat A. FRIEDRICH[2] einen neuen Weg beschritten, um diese Fehlermöglichkeiten auszuschalten, und zwar durch die Einführung des Kontrollrohres. Das Kontrollrohr ist ein dritter Absorptionsapparat, der in seiner Form und Beschickung vollkommen dem Kohlendioxyd-Apparat entspricht. Er wird als letzter Apparat an die beiden Absorptionsapparate angeschaltet und macht sämtliche Manipulationen, wie Anschalten, Abschalten, Gasdurchleiten, Lüften, Abwischen und Wägen mit, ohne daß die bei der Verbrennung entstehenden Gase auf sein Gewicht Einfluß haben können. Die Gewichtsänderung des Kontrollrohres ist somit unmittelbarer Ausdruck und Summe aller äußerer, die Wägung beeinflußender Faktoren.

Bei der Wägung mit Hilfe des Kontrollrohres, kurz Kontrollwägung genannt, wird folgender Vorgang eingehalten: Der zu wägende Apparat P ist gegen eine Tara Q austariert. Ein zweiter Apparat (Kontrollrohr) P′, von nahezu gleicher Dichte und gleichem Gewicht wie P, wird gegen eine, der Tara Q nahezu gleiche Tara Q′ austariert; eine Gewichtszunahme des Kontrollrohres P′ wird vom Gewicht des Absorptionsapparates P subtrahiert, eine Abnahme addiert und so der Wägefehler korrigiert.

Die Einführung der Kontrollwägung legte es nahe, zu untersuchen, aus welchen Komponenten sich die oft beträchtlichen Gewichtsänderungen des Kontrollrohres zusammensetzen. Eine genaue Kenntnis dieser Einflüsse müßte es ermöglichen, zweckdienliche Angaben für die Behandlung der Absorptionsapparate zu machen. Der besseren Übersicht wegen werden die einzelnen wesentlichen Komponenten, die auf die Wägung Einfluß nehmen, in eigenen Abschnitten behandelt.

---

[2] Mikrochemie **19**, 23 (1935).

Nullpunktsänderung.

Die Veränderlichkeit der Nullpunktslage bildet eine Fehlerquelle, die aus mehreren Ursachen resultiert und daher nur sehr unsicher in Rechnung gestellt werden kann. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, daß die durch Temperaturschwankungen bewirkten Längenänderungen des Waagebalkens, die Hauptursache der Nullpunktsänderung bilden.

Diese Annahme führt zu folgender Überlegung: Es sei p das Gewicht der linken, q das der rechten Waagschale, c_1 das Längenverhältnis der Hebelarme bei der ersten Wägung, c_2 das Längenverhältnis bei der zweiten Wägung, P das Gewicht des zu wägenden Körpers, Q die Tara desselben; dq sei die durch Änderung der Balkenlänge hervorgerufene Nullpunktsänderung im unbelasteten Zustand, dqQ die im belasteten Zustande; dann ergeben sich folgende Gleichungen:

$$p \cdot c_1 = q \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$
$$(p + P) \cdot c_1 = q + Q \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

Nach längerer Pause erfolgt Bestimmung der Nullpunktslage der unbelasteten Waage vor der zweiten Wägung und ergibt eine Differenz dq, dann ist

$$p \cdot c_2 = q + dq \quad \ldots\ldots \quad 3) \text{ und darauffolgend}$$
$$(p + P) \cdot c_2 = q + Q + dqQ \quad \ldots \quad 4)$$

durch Einsetzen der Werte von q aus Gleichung 1) in Gleichung 3), bzw. der Werte von q aus Gleichung 2) in Gleichung 4), erhält man:

$$dq = p \cdot (c_2 - c_1) \quad \ldots\ldots \quad 5)$$
$$dqQ = (p + P)(c_2 - c_1) \quad \ldots \quad 6) \text{ ferner durch Division}$$
$$dq/dqQ = p/p + P \quad \ldots\ldots \quad 7)$$

d. h. die durch Änderung des Balkenverhältnisses c_1 in c_2 hervorgerufene Nullpunktsänderung im unbelasteten Zustand verhält sich zu der Nullpunktsänderung im belasteten Zustand, wie das Gewicht der leeren Waagschale (ca. 6 g) zum Gewicht: Waagschale + Körper. Wenn P gleich ist p, dann wäre

$$dq/dqQ = \tfrac{1}{2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

d. h. die Nullpunktsänderung der belasteten Waage wäre bereits mit dem doppelten Betrage der vorher bestimmten Nullpunktsdifferenz im unbelasteten Zustande in Rechnung zu stellen.

Daraus folgt, daß die bisher übliche Annahme, die Nullpunktsänderung einer unbelasteten Waage könne ohne weiteres mit dem gleichen Betrage als Nullpunktsänderung der belasteten Waage angenommen werden, nicht unter allen Umständen richtig ist, sondern nur dann ungefähr zutrifft, wenn das Gewicht des zu

wägenden Körpers wesentlich geringer ist als dasjenige der Waagschale.

Um Mißverständnissen vorzubeugen sei ausdrücklich betont, daß in Wirklichkeit die Nullpunktsänderungen im unbelasteten und belasteten Zustand nicht in diesem einfachen Verhältnis zueinander stehen wie oben ausgeführt wurde. Diese Ableitung hatte nur den Zweck, zu zeigen, daß bereits vom theoretischen Standpunkt aus und trotz Voraussetzung einfachster Verhältnisse, eine Gleichsetzung der Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand nicht erlaubt ist. Wir müssen auch bedenken, daß einerseits die Änderung der Balkenlänge nicht die einzige Folge von Temperaturschwankungen ist — es können z. B. auch die Schrauben, welche die Schneiden einspannen, verschieden ausgedehnt werden[3] — und daß andererseits durch die Belastung möglicherweise elastische Deformationen auftreten, welche die durch Änderung der Balkenlänge hervorgerufene Nullpunktsänderung verstärken oder aufheben können. Weitere Berechnungen über die Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand anzustellen, dürfte zwecklos sein, da dieses Verhältnis bei den verschiedenen Waagentypen, ja selbst bei den einzelnen Waagen ein und derselben Type verschieden sein wird. Die einzige sichere und praktische Abhilfe bietet die Kontrollwägung mit einem gleichschweren Körper, welche die Nullpunktsänderung im belasteten Zustand genau anzeigt.

Um die Nullpunktslage der Waage im belasteten und unbelasteten Zustand zu messen, wurde folgender Versuch ausgeführt: Ein 10-Gramm-Gewicht aus dem Gewichtssatz der Firma Starke u. Kammerer und ein 10-Gramm-Gewicht aus dem Gewichtssatz der Firma Kuhlmann wurden nacheinander zur Wägung gebracht und als Tara ein 10-Gramm-Gewicht unbekannter Herkunft verwendet, um alle Gewichtsänderungen, welche durch metereologische Einflüsse verursacht werden können, von vornherein auszuschalten. Außerdem wurde der Nullpunkt der unbelasteten Waage vor und nach jeder Wägung bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle I zusammengefaßt.

[3] E. Schwarz-Bergkampf, l. c.

Tabelle I

Datum	Zeit	Nullp. unbel.	10 g Starke u. K.	10 g Kuhlmann	Nullp. unbel.	Temp.
12. I. 37	11^h 15	+ 28	+ 28	+ 215	+ 29	17,8
	14^h 45	+ 29	+ 29	+ 218	+ 30	20,0
13. I. 37	11^h 30	+ 37	+ 37	+ 226	+ 36	19,0
	15^h	+ 42	+ 45	+ 232	+ 41	20,5
	18^h	+ 36	+ 37	+ 223	+ 39	20,5
14. I. 37	11^h 15	+ 37	+ 31	+ 220	+ 39	19,5
	17^h 15	+ 55	+ 61	+ 243	+ 53	22,2
21. I. 37	9^h 45	+ 46	+ 55	+ 236	+ 41	19,1

Aus dieser Tabelle geht klar hervor, daß trotz Temperaturdifferenzen, hoher Belastung, zeitlich weit auseinander liegenden Wägungen und trotz Nullpunktsänderungen von rund 30 γ, eine Konstanz innerhalb weniger Gamma erreichbar ist, wenn man für die Beurteilung des Wägeergebnisses eines der beiden 10-Gramm-Gewichte als Kontrollgewicht ansieht und dessen Gewichtsänderungen zu denen des anderen 10-Gramm-Gewichtes mit negativen Vorzeichen addiert.

Die aus Tabelle I hervorgehende gute Übereinstimmung zwischen der Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand darf jedoch nicht zu der Annahme verleiten, daß dies die Regel sei. Wie schon früher erwähnt, ist die Ursache der Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand von mehreren Faktoren abhängig und daher unmittelbar mit der jeweiligen Eigenart und Justierung der Waage verknüpft. Als Beispiel sei auf die Untersuchungen von SCHWARZ-BERGKAMPF[4] hingewiesen, der, andere Ziele verfolgend, analoge Versuche ausgeführt hat, aus welchen jedoch deutlich hervorgeht, daß auf seiner Waage zwischen der Nullpunktsänderung im belasteten und unbelasteten Zustand Divergenzen bis zu 40 Gamma auftraten.

Eine weitere Fehlerquelle bei der Wägung von Glasapparaten, die gegen eine Tara größerer Dichte austariert sind, ist die folgende: In einem Waagzimmer, welches nicht dauernd auf konstanter Temperatur gehalten werden kann, wird, worauf auch

[4] l. c., Seite 326—327.

Schwarz-Bergkampf (l. c.) hingewiesen hat, die Glasplatte, auf welcher die Waage montiert ist, wegen der schlechten Wärmeleitung, in ihrer Temperatur immer gegen die der Luft im Waagekasten zurück sein. Die durch diese Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Luftströmungen werden wegen des symmetrischen Baues der Waage im unbelasteten Zustande keine nennenswerten Störungen verursachen. Wenn jedoch die Waage mit Körpern verschiedenen Volumens belastet wird, ist diese Symmetrie gestört, die Luftströmungen finden auf der einen Seite einen größeren Widerstand als auf der anderen Seite und es kann so zu „Nullpunktsänderungen" im belasteten Zustand kommen, welche sich im unbelasteten nicht bemerkbar machen können. Auch in diesem Falle wird eine Kontrollwägung die durch Luftströmungen sich ergebenden Fehler mit hinreichender Genauigkeit kompensieren.

Zur Feststellung der Temperaturdifferenzen, welche im Laufe eines Tages zwischen Platte und Luft auftreten, wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer auf die Platte gelegt und ein zweites Thermometer oberhalb des ersten in ein kleines Stativ gespannt, etwa 3 cm von der Platte entfernt. Es wurden zu verschiedenen Tageszeiten die Temperaturen der beiden Thermometer abgelesen und der Nullpunkt im unbelasteten Zustand bestimmt.

Tabelle II

Datum	Zeit	Temp. d. Luft	Temp. d. Platte	Nullp.
1. X. 36	10h 30	21,9	21,0	+ 34
	11h 25	22,0	21,4	+ 34
	12h	22,4	21,7	+ 37
	13h 05	22,8	22,2	+ 40
	15h 25	21,6	21,5	+ 38
	16h	22,4	21,7	+ 38
	16h 45	23,6	22,6	+ 39
	17h 30	24,0	23,4	+ 43
2. X. 36	10h 50	22,2	21,0	+ 35
	11h 45	22,8	22,0	+ 39
	12h 40	23,4	22,6	+ 43
	14h 55	22,6	22,4	+ 38
	15h 55	22,5	22,3	+ 40
	16h 40	22,4	22,2	+ 35

Aus der Tabelle II geht hervor, daß Temperaturdifferenzen bis zu 1° zwischen Platte und Luft auftreten können, wozu bemerkt sei, daß der Wägeraum nur mäßigen Temperaturschwankungen (2—3°) unterworfen war. Daß durch die Luftströmungen in der geschlossenen Waage mitunter ganz gewaltige „Nullpunktsänderungen" auftreten können, wird an einem, im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche gezeigt werden.

Feuchtigkeit.

Bei den Untersuchungen über die Fehlerquellen der Wägung wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Steigerung der relativen Feuchtigkeit unter Konstanthaltung aller anderer Bedingungen, das Gewicht der Absorptionsapparate gegen jede Berechnung abnahm. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung schließlich darin, daß bei erhöhter Feuchtigkeit das oberflächlich oxydierte Blei der Tara Wasser aus der Luft aufnahm, wodurch ein Gewichtsverlust der Absorptionsapparate vorgetäuscht wurde.

Daß diese Erklärung richtig war, konnte durch den folgenden Versuch bewiesen werden. Ein Tarafläschchen wurde mit ca. 10 g Bleischrot gefüllt, zugeschmolzen und nach dem Erkalten auf die rechte Waagschale gestellt. Dann wurde ein zweites Tarafläschchen mit ca. 9,8 g Bleischrot gefüllt, auf die linke Waagschale gestellt und die Differenz mit kleinem Bleischrot (Vogeldunst) ausgeglichen. Nachdem Reiterstellung und Zeigerausschlag notiert und die Feuchtigkeit mittels eines in der Mitte des Raumes stehenden Psychrometers bestimmt worden war, wurde ein Wasserbad angeheizt und während zwei Stunden im kräftigen Sieden erhalten. Nach diesen zwei Stunden wurde, ohne das Sieden des Wasserbades zu unterbrechen, Gewicht und Feuchtigkeit wieder bestimmt, dann das Wasserbad abgedreht und nach weiteren zwei Stunden die Bestimmung des Gewichtes und der Feuchtigkeit zum dritten Male ausgeführt.

Tabelle III

Zeit	Gewicht	Nullp.	Temp. d. Waage	Barom.	Rel. Feuchtigkeit
12h 45	4,616	+ 77	20,5	754,1	45 %
15h	4,733	+ 64	20,5	754,5	67 %
17h	4,622	+ 64	20,3	754,9	51 %

Durch diesen Versuch konnte gezeigt werden, daß die offene Tara auf der linken Waagschale, bei Steigerung der rel. Feuchtigkeit um 22%, um 130 γ (mit Einrechnung der Nullpunktsänderung) gegenüber der geschlossenen Tara zugenommen und diesen Betrag nach Einstellung der ursprünglichen Feuchtigkeit wieder abgegeben hatte, woraus man annäherungsweise eine Wasseraufnahme von 6 γ für eine Steigerung der rel. Feuchtigkeit um 1% berechnen kann. Damit scheint hinreichend bewiesen zu sein, daß die Verwendung der offenen Schrottara eine Fehlerquelle darstellt, welche unbedingt zu vermeiden ist, am besten durch Zuschmelzen des Tarafläschchens.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über den Einfluß der Feuchtigkeit mußte auch die Frage beantwortet werden, welche Rolle die sogenannte „Wasserhaut" bei der Wägung der Absorptionsapparate spielt. Diese Frage konnte mit Hilfe der Kontrollwägung leicht entschieden werden. Zwei Attrappen aus Thüringerglas, in Form und Oberfläche den in Verwendung stehenden Absorptionsapparaten vollkommen gleich, wurden abgewischt und nach Temperaturausgleich gewogen. Hierauf wurde die eine Attrappe noch einmal gründlich abgewischt und in einen Phosphorpentoxyd-Exsikkator gestellt, die andere im Waagekasten gelassen. Am nächsten Tage wurde, nachdem die Konstanz der Waage sichergestellt war, das im Waagekasten verbliebene Kontrollrohr gewogen und hierauf das Rohr aus dem Exsikkator. Dieses Rohr zeigte weder unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Exsikkator, noch im Verlaufe von zwei Stunden, während welcher Zeit es im Waagekasten verblieb, eine Zunahme gegenüber dem Kontrollrohr.

Obwohl schon aus diesem Versuch zu ersehen war, daß die „Wasserhaut" bei der Wägung keine Rolle spielt und für die Erklärung der Inkonstanz oder Gewichtszunahme der Apparate nach dem Abwischen nicht in Betracht kommt, wurde noch ein zweiter Versuch unternommen, welcher die Ursache dieser Gewichtszunahme aufklären sollte. Ein Absorptionsapparat wurde abgewischt, die elektrostatische Ladung, wie später gezeigt werden wird, abgeleitet und die sich nun einstellende, fortlaufende Gewichtszunahme, sowie die Dauer bis zur Erreichung des konstanten Gewichtes notiert. Hierauf wurde der Apparat wieder abgewischt

und nach Entfernung der elektrostatischen Ladung, auf einem kleinen Stativ frei hängend, derart in die Waage gestellt, daß er beinahe dieselbe Lage wie früher bei der Wägung einnahm, ohne aber die Waage zu belasten oder auch nur zu berühren. Nach dem Desarretieren war der Nullpunkt der unbelasteten Waage um den gleichen Betrag (etwa 120 γ) nach links verschoben und auch die Zeit bis zur Einstellung des konstanten Nullpunktes war die gleiche, wie im belasteten Zustand.

Diese Versuche beweisen: 1. daß die „Wasserhaut" — im Rahmen der bei der Wägung vorgenommenen Operationen — keinen meßbaren Einfluß ausübt; 2. daß die scheinbare Gewichtszunahme nach dem Abwischen von der Erwärmung des Apparates abhängt, wodurch nach oben gerichtete Luftströmungen hervorgerufen werden, welche die Waagschale hinauf saugen; dies erweckt den Anschein, als wäre der Apparat nach dem Abwischen leichter geworden. In dem Maße, in welchem sich die Temperatur des Apparates wieder der Temperatur der Umgebung angleicht, vermindert sich auch die Saugwirkung und die Nullpunktslage nähert sich wieder dem ursprünglichen Werte. Die Angabe F. Pregls „durch Angreifen und Abwischen erfährt ein jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes", sowie die Abwischversuche Boetius [5] erfahren durch diese Versuchsanordnung eine eindeutige Erklärung.

Elektrostatische Aufladung.

Während, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, die „Wasserhaut" weder für eine Gewichtszunahme, noch für eine Inkonstanz des Gewichtes verantwortlich gemacht werden kann, beeinträchtigt die elektrostatische Aufladung, welche die Apparate beim Abwischen erfahren, die Gewichtskonstanz oft in hohem Maße. Es ist eine bekannte Tatsache, daß nach vorgenommener Reinigung der Waage, diese oft einen ganzen Tag lang keine Konstanz zeigt, dagegen aber nach Einbringung radioaktiver Substanzen in den Waagekasten, die Nullpunktslage nach relativ kurzer Zeit konstant wird. Nimmt man an, daß es sich hier um Störun-

[5] Über die Fehlerquellen bei d. mikroanalyt. Best. des Kohlen- und Wasserstoffes, Seite 86—91; Verlag Chemie 1931.

gen handelt, welche durch elektrostatische Aufladung hervorgerufen werden, so muß diese Annahme auch bei der Wägung der Absorptionsapparate gemacht werden, die durch das Abwischen eine unter Umständen sehr beträchtliche Aufladung erfahren können.

Nach Beobachtungen D. F. HAYMANN's[6] war trotz sorgfältigen Abwischens der Apparate die Ladung manchmal so groß, daß „bei Annäherung des Apparates an die Waagschale einer KUHLMANN-Waage, diese sich um ihre Achse zu drehen begann", ferner die erste Ablesung oft um 1 mg falsch war. Nach Versuchen, die F. HAYMANN anstellte, sowie nach eigenen Untersuchungen, haben sich die üblichen radioaktiven Präparate (Uranylazetat, Uranpechblende) als nicht genügend wirksam erwiesen, um innerhalb von ca. 10 Minuten eine sichere und vollständige Entladung herbeizuführen, da Konzentration und Reichweite der ionisierenden Strahlung viel zu gering sind.

Zur Verhinderung dieser Aufladung empfiehlt PREGL das Abwischen mit einem Lappen, der in feuchtigkeitsgesättigter Atmosphäre gehalten wurde. HAYMANN (l. c.) dagegen behauptet, daß trotz dieser Vorsichtsmaßnahme manchmal Ladungen auftreten und daß das einzig sicher wirkende Mittel, dies zu verhindern, darin bestehe, die relative Feuchtigkeit des Waagzimmers auf oder über 45% zu halten. Dieses Verfahren ist jedoch sehr umständlich, da 1. ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt der Luft sich nur langsam einstellt, 2. die Einhaltung eines bestimmten Feuchtigkeitsgrades einer öfteren Kontrolle bedarf und 3. ein dauernd hoher Feuchtigkeitsgehalt der Luft in anderer Hinsicht für die Kohlen-Wasserstoffbestimmung schädlich sein kann (z. B. Übertritt von Wasser durch die Schläuche in den Absorptionsapparat). Abgesehen von diesen Bedenken, spricht auch noch der Umstand dagegen, daß nach eigenen Versuchen, selbst bei einer rel. Feuchtigkeit von 65%, noch deutliche, wenn auch schwache Ladungen zu konstatieren waren. Theoretisch wäre auch nicht einzusehen, warum bei erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt der Luft die elektrostatische Ladung verschwinden sollte, da ja nur die ionisierte, nicht die feuchte Luft die Ladung ableitet. Prak-

[6] Ind. eng. Chem. analyt. ed. Vol. 8, 343 (1936).

tisch konnte jedoch immerhin bei Erhöhung der rel. Feuchtigkeit eine Verminderung der Aufladung festgestellt werden.

Als einfaches Mittel, die elektrostatische Ladung abzuleiten, erwies sich das Durchziehen der Apparate durch die stark ionisierten Gase einer Flamme.

Der Apparat wird nach dem Abwischen mit dem Lederlappen an dem einen Ansatzröhrchen gehalten und der Länge nach durch die eben entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners gezogen. Hierauf faßt man den entladenen Teil mit der Kornzange, zieht den restlichen Teil des Apparates durch die Flamme und legt ihn dann auf das Gestell. Die Geschwindigkeit, mit welcher man den Apparat durch die Flamme zieht, ist die gleiche, mit der man mit der Hand durch die Flamme fährt, ohne sich zu verbrennen (½ Sekunde). Nach dem Entladen darf der Apparat nicht mehr mit der Hand oder dem Rehleder berührt werden, da er dadurch wieder aufgeladen werden kann. Ob eine Ladung vorhanden ist und wie stark diese ist, kann man nach HAYMANN (l. c.) am besten dadurch erkennen, daß man den Apparat einem erbsengroßen, trockenen Holundermarkkügelchen nähert, das an einem etwa 15 cm langen, dünnen Wollfaden befestigt ist. Je nach der Stärke der Ladung wird das Holundermark stärker oder schwächer angezogen (manchmal auch abgestoßen) und nur bei völliger Abwesenheit jeder Ladung bleibt es ruhig.

Die Ableitung der elektrostatischen Ladung nach diesem Verfahren geht rasch und leicht vor sich und ist, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ohne jede nachteilige Wirkung auf Apparate und Wägung.

Tabelle IV.

Datum	Zeit	Apparat I	Apparat II	Apparat III	Temp.
27. I. 37	10^h 45	2,661	1,422	7,731	17,6
	14^h	2,690	1,455	7,766	18,0
1. II. 37	10^h 15	3,976	7,900	1,491	16,5
	11^h 15	3,958	7,888	1,478	17,2
	12^h	3,956	7,885	1,477	17,8

Aus Tabelle IV ist ersichtlich, daß nach diesem Entladungsverfahren ein wie immer gearteter Einfluß auf das Ergebnis der Wägung nicht mehr besteht, da drei zur Wägung gelangte Apparate untereinander in ihren Gewichtsänderungen (äußere Einflüsse) praktisch gleich blieben.

Auftrieb.

In einer vorangehenden Mitteilung[7] war gezeigt worden, daß bei einer Dichte der Apparate von 1,6 und der Tara von 8, eine Temperaturerhöhung von + 1°, eine Änderung des Gewichtes um + 20 γ herbeiführt. Da bei einer Wägung die Temperatur im Wägekasten, infolge der Erwärmung durch den Beobachter, meistens um 0,3° steigt (bei tiefen Temperaturen im Waagekasten beträgt die durch den Wägenden verursachte Erwärmung oft 1° und darüber), so kann durch diese Temperatursteigerung eine Inkonstanz der Waage oder der Apparate vorgetäuscht werden, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Um diese Unsicherheit auszuschalten, wurden nur Taragefäße von derselben Dichte wie die der Absorptionsgefäße verwendet. Wie aus der später angeführten Formel hervorgeht, müssen bei einem Gewicht von rund 10 g und einer Dichte von 1,6, Absorptionsapparate und Tara in ihrer Dichte annähernd innerhalb von 10% übereinstimmen, falls eine Temperaturänderung von 1° keine größere Änderung des Gewichtes als 2 γ bewirken soll. Weiters geht aus dieser Formel hervor, daß die Absorptionsapparate untereinander und die Taragefäße untereinander in ihrer Dichte annähernd innerhalb von 10% übereinstimmen müssen, damit die Korrekturen des Kontrollrohres angewendet werden können, ohne einen größeren Fehler als 2 γ pro 1° zu begehen. Da zwecks Erreichung einer geringeren Dichte das Volumen der Taragefäße vergrößert werden mußte, bestand gegenüber den früheren Taragefäßen die Gefahr einer größeren Verstaubung. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde nur ein Taragefäß für alle drei Absorptionsapparate verwendet und die nur wenige Zehntelgramme betragenden Unterschiede gegenüber den einzelnen Apparaten durch Auflegen von Gewichten ausgeglichen. Dadurch ist im Waagekasten

[7] Mikrochemie, Molisch-Festschrift 1936, S. 118.

Raum gespart und eine sichere Anwendung der Kontrollwägung gewährleistet.

Die oben angeführten Daten wurden mit Hilfe der folgenden Formel berechnet, welche die Änderung des Gewichtes mit Änderung der Dichte der Luft angibt:

$$G(\delta_1 - \delta_2)\left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_q}\right)$$

In dieser Formel bedeuten G das Gewicht des Körpers, δ_1 die Dichte der Luft bei der ersten Wägung, δ_2 die Dichte der Luft bei der zweiten Wägung, d_p die Dichte des Körpers, d_q die Dichte der Tara. Für Überschlagsrechnungen, bei denen man nur Druck und Temperatur berücksichtigt, kann man die Dichte der Luft der Dichte des Stickstoffes gleichsetzen und diese Größe für beliebige Temperaturen und Drucke direkt aus den KÜSTER'schen Tabellen zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes ablesen. Zur Berechnung der Änderung der Luftdichte mit Temperatur, Druck und Feuchtigkeit, wurde nachstehende Formel[8] verwendet.

$$\text{Dichte der Luft} = \frac{464{,}6}{10^6}\left(\frac{B - 0{,}3783\,e}{T}\right) \text{g/cm}^3.$$

e = Wasserdampfdruck,
B = Barometer,
T = absolute Temperatur.

Praktisch ergibt sich durch die Verwendung einer Tara von annähernd gleicher Dichte der Vorteil, daß im allgemeinen eine Kontrolle durch Wiederholung der Wägung aller drei Absorptionsapparate erspart werden kann.

Tarierung der Absorptionsgefäße und Durchführung einer Kontrollwägung.

Die Absorptionsapparate[9] und die entsprechende Tara werden von der Firma PAUL HAACK, Wien IX, in folgender Ausführung geliefert: Die Tara besitzt eine ähnliche Form wie die früher verwendeten Tarafläschchen, nur ist sie etwa 1 cm unter der Öffnung des Halses zugeschmolzen und entsprechend der geringeren Dichte größer. Sie ist um etwa 0,05—0,10 g leichter als der leichteste der drei Absorptionsapparate im gefüllten Zustande und in ihrer Dichte, die mittels der Senkwaage bestimmt wird, innerhalb von 10% mit der Dichte der Absorptionsapparate übereinstimmend.

[8] International Critical Tables of numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Verlag McGraw-Hill, New York (1926); Band I, Seite 71.

[9] Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift 1936, S. 119.

Von den drei Absorptionsapparaten ist einer um 0,5 g schwerer als die beiden anderen. Bei der Füllung verwendet man diesen schwereren Apparat als Anhydronrohr. Da die Anhydronfüllung um etwa 0,5 g leichter ist als die Ascaritfüllung, unterscheiden sich die drei Apparate im gefüllten Zustande nur um wenige hundertstel Gramm voneinander. Nach Füllung der Absorptionsapparate wird die Tara gegen den leichtesten Apparat mit Hilfe kleiner Glas- oder Stahlkugeln austariert. Das Gleichgewicht mit den übrigen Apparaten wird jeweils durch Auflegen der entsprechenden Gewichte herbeigeführt. Während der Wägung der Apparate bleibt die Tara auf der rechten Waagschale und nur die den einzelnen Apparaten entsprechenden Gewichtsstücke werden gewechselt.

Zur Durchführung der Wägung werden die Absorptionsapparate von der Verbrennungsapparatur abgenommen, 10 Minuten neben der Waage stehen gelassen, gelüftet[10], abgewischt, entladen und dann für 15 Minuten in die geschlossene Waage gestellt. Nach dieser Zeit ist in den meisten Fällen der Temperaturausgleich beendet und die Wägung kann ohne Störung vorgenommen werden. Will man sich überzeugen, ob die Wägung richtig war und keine Nullpunktsänderung der Waage eingetreten ist, so wiederholt man, nachdem der letzte Apparat (das Kontrollrohr) gewogen wurde, die Wägung des ersten Apparates. Diese Wägung muß mit der ersten auf $\pm$ 4 γ übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, so ist während der Wägung der drei Apparate eine Nullpunktsänderung der Waage eingetreten und die Wägung aller Apparate zu wiederholen.

Diese 15 Minuten Wartezeit, während welcher die Apparate in der Waage sind, stellen nur die kürzeste Frist zur Erreichung der vollen Gewichtskonstanz dar. Es ist selbstverständlich, daß die Wägung auch zu jedem späteren, genehmen Zeitpunkt erfolgen kann. Um bei fortlaufenden Analysen keinen Zeitverlust zu haben, empfiehlt es sich, mit zwei Garnituren Absorptionsapparaten zu arbeiten.

Zusammenfassung.

1. Falls der Raum, in dem sich die Waage befindet, nicht dauernd auf einer innerhalb weniger Zehntelgrade konstanten Tem-

[10] Mikrochemie 19, 23 (1935).

peratur gehalten werden kann, ist die Durchführung einer Kontrollwägung zur Erreichung richtiger Resultate unerläßlich.

2. Die Verwendung einer offenen Schrottara ist, wegen der Gefahr einer Feuchtigkeitsaufnahme des Bleies, unzulässig.

3. Die sogenannte Wasserhaut hat bei den untersuchten Apparaten aus Thüringer Glas keinen meßbaren Einfluß auf Gewichtszunahme oder Konstanz.

4. Ein einfaches Mittel, die Entladung der Apparate zu bewerkstelligen, besteht im Durchziehen durch eine Flamme.

5. Die Kontrollwägung in Verbindung mit der Verwendung geschlossener Absorptionsapparate gewährleistet eine sichere und genaue Wägung, deren Resultate nur mehr von der Genauigkeit und Empfindlichkeit der verwendeten Waage, nicht aber von äußeren Einflüssen abhängig sind.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dozenten Dr. A. Friedrich für seine Unterstützung und für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Micro-Dosage des Sucres dans le Vin.

Par

GH. Ghimicescu.

Laboratoire d'Hygiène Oradea, Roumanie.

(Eingelangt am 10. Mai 1937.)

La détermination des sucres dans le vin, présente une importance tout à fait particulière, parceque, tout d'abord, elle nous indique le degré de fermentation du vin (on sait, en effet, que le vin complètement fermenté ne contient que de faibles quantités de sucres réducteurs), et, en second lieu, elle sert à la découverte des fraudes qu'on pourrait faire en additionnant au vin des sucres étrangers (notamment de la saccharose).

Jusqu'à présent, pour le dosage des sucres dans le vin, on n'utilise que des procédés macrochimiques, parmi lesquells:

1. La méthode Alihn, basée sur la réduction de la liqueur de Fehling avec formation d'oxyde cuivreux, calcination et pesée de celui-ci.

2. La méthode titrimétrique direct, dont le principe consiste dans la titration d'une liqueur FEHLING à titre connu avec du vin préalablement préparé.

3. La méthode BERTRAND, basée sur la précipitation, à l'aide de la liqueur FEHLING, de l'oxyde cuivreux, sur la disolution de celui-ci dans de la liqueur ferrique et sa titration, ensuite, avec du permanganate de potassium.

4. La méthode SCÖRF qui diffère de la méthode BERTRAND en ce qu'on fait la titration avec de thiosulfate de sodium.

Toutes ces méthodes macrochimiques, présentent de graves inconvénients en ce qui concerne la technique et les grandes quantités de substance et de réactifs qu'ils réclament.

Nous proposons une technique microchimique, pour le dosage des sucres dans les vins, basée sur le principe de BERTRAND, technique qui nous semble à la fois très simple et précise.

Une méthode analogue est employée en chimie biologique, pour le dosage des sucres dans l'urine.

Réactifs: 1. Solution saturée d'acétate basique de plomb.

2. Solution saturée de sulfate de sodium.

3. Solutions FEHLING:

a. On solve 40 grammes SO_4Cu cristalisé ($SO_4Cu \cdot 5\,H_2O$) dans 1000 cmc. d'eau distillée.

b. On solve 200 grammes Sel de Seignette et 150 grammes d'hydroxyde de sodium dans 1000 cmc. d'eau distillée.

On conserve, les deux solutions, dans des flacons différents, et on les mélange au moment de l'emploi.

4. Solution ferrique, formée de 50 grammes sulfate ferrique, ou bien 60 grammes sulfate ferri-ammoniaquale, 200 gr. acide sulfurique ($d = 1.84$) et d'eau distillée jusqu'à 1000 cmc.

Cette solution ne doit réduire la solution de permanganate de potassium; au contraire, on ajoute, goutte à goutte, permanganate de potassium, jusqu'à l'oxydation complète.

5. Solution de permanganate de potassium n/25; on solve 1.30 grammes permanganate de potassium dans 1000 cmc. d'eau distillée et après un repos de quelques jours, on établi le titre de la solution, avec de l'acide oxalique n/25, de la manière suivante: on pèse exactement 2.5210 grammes acide oxalique chimique pur ($C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$), on solve dans quelques cmc. d'eau distillée, dans

un ballon jaugé de 1000 cmc. et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait. On prend 20 cmc. de cette solution, on ajoute 2 cmc. acide sulfurique 25% et on titre, à chaud, avec du permanganate. On établit le facteur de la solution du permanganate, d'après la formule: $f = n/n_1$, où: $n =$ le nombre de cmc. d'acide oxalique n/25, et $n_1 =$ le nombre de cmc. de permanganate utilisé.

Mode opératoire:

Préparation du vin: 10 cmc. de vin sont portés dans une capsule en porcelaine, et on neutralise exactement avec de NaOH n/10, en ajoutant le nombre de cmc. NaOH n/10 donné par la titration de l'acidité totale du vin; on doit éviter l'excès de NaOH, pour éviter d'en détruire les sucres. On évapore sur au bain-marie jusqu'à $^2/_3$ de son volume et puis on amène quantitativement, par de l'eau distillée, dans un ballon jaugé de 20 cmc., on ajoute 0.5 cmc. acide acétique n/2, 2 cmc. acétate basique de plomb et on laisse déposer le précipité. On ajoute de solution saturée de sulfate de sodium, jusqu' à l'élimination total de plomb. Après un repos de 3—4 heures, on complète au signe avec de l'eau distillée et on filtre par un petit filtre sèche. La solution limpide et incolore ainsi obtenue servira pour le dosage des sucres réducteurs et de la saccharose, comme nous indiquerons plus loin.

Pour les vins doux, on prend 5 cmc. de vin, dans un ballon jaugé de 100 cmc., on complète au signe avec de l'eau distillée et après agitation, on prend 10 cmc. en procédant ensuite de la manière déja indiquée. Le résultat final on le multiplie par la dillutione 20.

Pour les moûts, on prend 2 cmc. de vin, dans un ballon jaugé de 100 cmc. et on procède comme plus haut, en multipliant le résultat final par 50.

Pour le cas des vins rouges, et quand le liquide filtré après la préparation, n'est pas incolore, l'on agite avec un peu de charbon animal régénéré par calcination et on filtre.

1. Le dosage des sucres réducteurs.

4 cmc. du filtrat limpide et incolore préparé comme plus haut, correspondant à 2 cmc. de vin, on amène dans une éprouvette de centrifugé de 15 cmc. capacité, on ajoute 4 cmc. solution Fehling

-a-, 4 cmc. solution Fehling -b-, on agite avec une baguette qui sera lavée ensuite avec un peu d'eau distillée et on laisse ensuite, pendant trois minutes, dans un bain-marie bouillante. On laisse refroidir et on centrifuge, en éloignant la liqueur surnageante. On lave le précipité de l'oxyde cuivreux formé, deux fois, avec 3 cmc. d'eau distillée bouillante, en agitant bien le précipité avec un peu d'eau distillée. On centrifuge chaque fois, en éloignant la liqueur surnageante. On ajoute 5 cmc. liqueur ferrique, en agitant le précipité et puis on titre directement dans l'éprouvette, avec du permanganate de potassium n/25.

Le nombre de cmc. du permanganate utilisé à la titration des sucres réducteurs, multiplié par le facteur de la solution pour l'amèner à n 25, nous donne directement la quantité des sucres réducteurs en grammes par litre, en utilisant le tableau que nous indiquons plus loin.

2. Le doságe de la saccharose.

5 cmc. du même filtrat limpide et incolore, dans lequel on a dosé les sucres réducteurs, on amène dans une petite capsule en porcelaine, on ajoute 0.5 cmc. d'acide chlorhydrique concentré et on met pendant 10—15 minutes sur un bain-marie bouillant. On neutralise avec de NaOH et on décante quantitativement, à l'aide de l'eau distillée, dans un petit ballon jaugé de 5 cmc. γ; on complète au signe avec de l'eau distillée. On agite, on prend 4 cmc. de cette solution dans une eprouvette de centrifugé, on ajoute 4 cmc. solution F e h l i n g -a- et 4 cmc. F e h l i n g -b- et on procède ensuite ainsi que nous l'avons indiqué à propos du dosage des sucres réducteurs.

Par ce dosage, nous avons la totalité des sucres du vin (saccharose et sucres réducteurs); pour en avoir seulement la saccharose, on fait la différence d'entre le nombre de cmc. de permanganate n/25 utilisé dans ce dernier dosage et dans le dosage des sucres réducteurs, qui nous donne, en utilisant la même tabelle indiquée plus haut, la quantité de saccharose exprimée en grammes sucres réducteurs par litre de vin. Pour l'exprimer en grammes saccharose par litre de vin, on multipliera par le facteur 0.95.

Tableau

La valeure des sucres réducteurs, exprimée en grammes par litre de vin, d'après le nombre de cmc. de permanganate n/25 utilisé au titrage.

cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. %	cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. %	cmc. MnO_4K n 25	sucres invertis gr. %	cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. %
0 50	0,33	2.60	1,63	4,70	3,03	6,80	4,51
0,55	0,36	2,65	1,67	4,75	3,07	6,85	4,54
0,60	0,39	2,70	1,70	4,80	3,10	6,90	4,58
0,65	0,42	2,75	1,73	4,85	3,13	6,95	4,61
0,70	0,45	2,80	1,77	4,90	3,17	7,00	4,65
0,75	0,48	2,85	1,80	4,95	3,20	7,05	4,68
0,80	0,51	2,90	1,83	5,00	3,24	7,10	4,72
0.85	0,54	2,95	1,86	5,05	3,27	7,15	4,75
0,90	0,57	3,00	1,89	5,10	3,31	7,20	4,80
0,95	0,60	3,05	1,93	5,15	3,33	7,25	4,83
1,00	0,63	3,10	1,96	5,20	3,37	7,30	4,87
1,05	0,66	3,15	1,99	5,25	3,41	7,35	4,90
1,10	0,69	3,20	2,03	5,30	3,44	7,40	4,94
1,15	0,72	3,25	2,06	5,35	3,47	7,45	4,97
1,20	0,75	3,30	2,09	5.40	3,51	7,50	5,00
1,25	0,78	3,35	2,13	5,45	3,55	7,55	5,03
1,30	0,81	3,40	2,16	5,50	3,59	7,60	5,08
1,35	0,84	3,45	2,19	5,55	3,62	7,65	5,11
1,40	0,87	3,50	2,23	5,60	3,66	7,70	5,15
1,45	0,90	3,55	2,26	5,65	3,69	7,75	5,19
1,50	0,93	3,60	2,29	5,70	3,73	7,80	5,23
1,55	0,96	3,65	2,32	5,75	3,77	7,85	5,26
1,60	0,99	3,70	2,36	5,80	3,80	7,90	5,30
1,65	1,03	3,75	2,39	5,85	3,84	7,95	5,33
1,70	1,06	3,80	2,43	5.90	3,87	8,00	5,37
1,75	1,09	3,85	2,46	5,95	3,91	8,05	5,41
1,80	1,12	3,90	2,49	6,00	3,94	8,10	5,45
1,85	1,15	3,95	2,53	6,05	3,97	8,15	5,49
1,90	1,19	4,00	2,56	6,10	4,00	8,20	5,53
1,95	1,21	4,05	2,59	6,15	4,04	8,25	5,56
2 00	1,25	4,10	2,63	6,20	4,08	8,30	5,60
2,05	1,28	4,15	2,66	6,25	4,11	8,35	5,63
2,10	1,31	4,20	2,69	6,30	4,15	8,40	5,67
2,15	1,35	4,25	2,73	6,35	4,18	8,45	5,71
2,20	1,38	4,30	2,76	6,40	4,22	8,50	5,75
2,25	1,41	4,35	2,79	6,45	4,25	8,55	5,79
2,30	1,44	4,40	2,83	6,50	4,29	8,60	5,82
2,35	1,47	4,45	2,86	6,55	4,33	8,65	5,86
2,40	1,51	4,50	2,89	6,60	4,36	8,70	5,90
2,45	1,54	4,55	2,93	6,65	4,40	8.75	5,93
2,50	1,57	4,60	2,96	6,70	4,43	8,80	5,97
2,55	1,60	4,65	3,00	6.75	4,47	8,85	6,00

cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. ‰	cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. ‰	cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. ‰	cmc. MnO_4K n/25	sucres invertis gr. ‰
8,90	6,04	10,10	6,97	11,30	7,91	12,50	8,87
8,95	6,08	10,15	7,01	11,35	7,95	12,55	8,91
9,00	6,12	10,20	7,05	11,40	7,99	12,60	8,95
9,05	6,16	10,25	7,08	11,45	8,03	12,65	8,99
9,10	6,20	10,30	7,12	11,50	8,07	12,70	9,03
9,15	6,23	10,35	7,16	11,55	8,11	12,75	9,07
9,20	6,27	10,40	7,20	11,60	8,15	12,80	9,13
9,25	6,31	10,45	7,25	11,65	8,19	12,85	9,18
9,30	6,35	10,50	7,28	11,70	8,23	12,90	9,23
9,35	6,39	10,55	7,32	11,75	8,27	12,95	9,28
9,40	6,43	10.60	7,36	11,80	8,31	13,00	9,33
9,45	6,47	10,65	7,40	11,85	8,35	13,05	9,37
9,50	6,51	10,70	7,44	11,90	8,39	13,10	9,43
9,55	6,54	10,75	7,47	11.95	8,43	13,15	9,48
9,60	6,59	10,80	7,52	12,00	8,47	13,20	9,51
9,65	6,62	10,85	7,55	12,05	8,50	13,25	9,58
9,70	6,66	10,90	7,60	12,10	8,55	13,30	9,63
9,75	6,70	10,95	7,63	12,15	8,58	13,35	9,68
9,80	6,74	11,00	7,67	12,20	8,63	13,40	9,73
9,85	6,77	11,05	7,71	12,25	8,67	13,45	9,78
9,90	6,82	11,10	7,75	12,30	8,71	13,50	9,83
9 95	6,86	11,15	7,79	12,35	8,75	13,55	9,88
10,00	6,89	11,20	7,83	12,40	8,79	13,60	9,93
10,05	6,93	11,25	7,87	12,45	8,83		

La vérification de la méthode.

No. d'ordre	Nature du vin	sucres naturels gr. ‰	sucres ajoutés gr. ‰	sucres total		Erreur %
				calculé gr. ‰	trouvé gr. ‰	
1.	Vin blanc 1935	1,25	—	1,25	1,25	0
2.	„	1,25	—	1,25	1,25	0
3.	„	1,25	0,80	2,05	2,06	0,5
4.	„	1,25	1,20	2,45	2,43	0,8
5.	„	1,25	1,60	2,85	2,89	1,3
6.	„	1,25	2,30	3,55	3,51	1,1
7.	„	1.25	2,80	4,05	4,04	0,3
8.	„	1,25	3,20	4,45	4,47	0,5

En appliquant la microméthode que nous avons proposée, nous avons dosé les sucres réducteurs dans quelques vins naturels de Roumanie. Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

Tableau.

No. d'ordre	Nature du vin	cmc. MnO_4K n/25 utilisés	sucres réducteurs en grammes par litre
1.	Riessling	2,60	1,63
2.	Tămâioasă	3,90	2,49
3.	Blanc supérieur	3,90	2,49
4.	Blanc fetească	1,40	0,87
5.	Bordeaux	1,50	0,93
6.	Blanc	0,31	0,22
7.	Riessling	0,57	0,37
8.	Bordeaux	0,90	0,57
9.	Blanc fetească	2,30	1,44
10.	Frontignan	2,75	1,73
11.	Pinot noir	2,65	1,67
12.	Blanc fetească	13,43	9,76
13.	Riessling	4,89	3,16
14.	Blanc	1,22	0,76
15.	Bordeaux	2,30	1,44
16.	Pinot noir	2,76	1,74
17.	Blanc	1,45	0,90
18.	Frontignan	3,81	2,44
19.	Riessling	1,85	1,15
20.	Pinot noir	4,36	2,80
21.	Crâmposie	1,16	0,73
22.	Bordeaux	1,00	0,63
23.	Blanc fetească	0,18	0,14
24.	Bordeaux	6,01	3,95
25.	Rouge commun	3,80	2,43
26.	Blanc grasă	1,66	1,04
27.	Blanc commun	1,66	1 04
28.	Riessling	1,79	1.11
29.	Bordeaux	2,49	1,56
30.	Crămposie	1,63	1,01
31.	Blanc	1,79	1,11
32.	Noir	—	traces
33.	Fetească	—	traces

Micro-Dosage colorimétrique du Fer dans le Vin, et ses Proportions dans quelques Vins naturels de Roumanie.

Par

GH. Ghimicescu.

Laboratoire d'Hygiène Oradea, Roumanie.

(Eingelangt am 10. Mai 1937.)

Le fer est un des plus importants éléments qui se trouve à l'état naturel dans les vins, ses proportions étant en étroite liaison avec la manière dont on fait la vinification.

À la suite de nombreuses études, on a constaté que le fer joue un grand rôle dans l'altération du vin, altération denommée „la casse ferrique".

Ainsi, Malvezin[1] en relevant le grand rôle du fer dans „la casse ferrique", recommande le dosage courant du fer, en utilisant pour ce dosage, la méthode de Ribereau-Gayon.

Ribereau-Gayon[2] étude l'action catalitique du fer dans le vin et donne une méthode de dosage du fer dans les vins blancs, dont le principe consiste en ce que les vins blancs aditionnés avec de l'eau oxygenée et ferrocyanure de potassium, donnent une coloration bleue qui est comparée à la coloration obtenue avec des solutions étalons.

L. Ferré-A. Michel[3] critiquent cette méthode, en objectant qu'elle ne permet de découvrir qu'une partie des ions ferriques; ces auteurs indiquent que „le fer complèxe" dont parlent Ribereau-Gayon, n'existe point en réalité.

En répondant à cette objection, Ribereau-Gayon[4] démontrent l'existance du „fer complèxe".

J. Dubaquié[5] recommande la méthode à sulfocyanure, en préconisant pour le cas des vins rouges, l'extraction par de l'éther de la sulfocyanure ferrique et l'utilisation de la couche éthérique ainsi obtenue au dosage colorimétrique.

Fabre-Bremond[6] en utilisant la même méthode trouvent 10—12 mgr. fer total par litre de vin.

Malvezin-Rivalland[7] proposent un procédé dont le principe

consiste dans la réduction, à l'aide de l'hyposulfite de sodium, des sels ferriques en ferreux. Comme indicateur ils utilisent le salycylate de sodium qui, avec des sels ferriques, donne une coloration violette.

L. Mathieu [8] recommande la méthode à la sulfocyanure.

Smith-Cooke [9] proposent un procédé analogue pour le dosage du fer. Ils emploient pour l'extraction de la sulfocyanure ferrique, un mélange d'alcool amylique et d'éther.

E. Hugues [10] en dosant le fer dans les vins de Hérault trouve 5—39 mgr. fer par litre de vin.

A. Piédallu [11] relève le grand rôle du fer surtout dans „la casse bleue", où on trouve jusqu'aux 500 mgr. fer par litre de vin.

En dehors de ces méthodes, il en existent bien d'autres encore, appliquées surtout en biologie. Nous en citons quelques unes à titre d'exemple:

La methode de M. J. Lavollay [12] basée sur la précipitation du fer avec 8-hydroxyquinoléine et le dosage colorimétrique de l'hydroxyquinoléate de fer soluble dans de l'alcool de 96°.

K. Nagaseko [13] propose un procédé basé sur la couleur que prennent les sels ferreux, lorsqu'ils sont en contact avec de la diméthylglyoxime.

F. Kröhnke [14] indique un procédé dont le principe est basé sur la coloration qu'obtiennent les ions ferreux en contact avec de l'isonitrosoacetofenone après réduction préalable par le sulfate de hydrazine.

E. Lyons [15] propose un procédé basé sur la coloration des sels ferreux en contact avec de l'acide thyoglycolique.

G. Denigés [16] propose un procédé de dosage du fer ferrique basé sur la coloration du complexe H_2FeCl_5.

H. W. van Urk [17] recommande le procédé basé sur la coloration obtenue par les sels ferriques en contact avec le pyramidone.

A. L. Bernoulli [18] propose un procédé basé sur la coloration obtenues par les sels ferriques lorsqu'on les met en contact avec la pyrocatechine.

A. Ssagaidatschui-M. Rawitsch [19] proposent une méthode basée sur la coloration violette qu'obtiennent les sels ferriques en contact avec de l'acide salycylique.

De toutes ces méthodes, la méthode qui convient le mieux pour le dosage du fer dans les vins, c'est la méthode du rhodanate, méthode qui est adoptée officiellement, mais qui présente néanmoins de remarquables inconvénients à cause surtout de la technique de ses opérations.

Pour la transformation complète du fer en rhodanate ferrique non disoccié, un grand excès de $SCNNH_4$ est nécessaire; comme d'autre part, $SCNNH_4$ réagit sur les ions ferriques en les réduisant en ferreux et comme un très grand excès d'eau oxygenée et d'acide chlorhydrique détruisent la coloration du rhodanate ferrique, on doit nécessairement extraire, à l'aide d'une solvente organique, le rhodanate ferrique formé.

Pour l'extraction du rhodanate ferrique, on utilise habituellement l'éther ou l'éther mélangé avec de l'alcool méthylique; mais l'utilisation de ces solvents présente le grand inconvénient qu'ils subissent nécessairement de modifications dans leurs volumes respectifs tant à cause de l'agitation avec de l'eau, que de l'évaporation spontanée de léther.

Ces inconvénients disparaissent si on utilise l'alcool amylique, pour l'extraction de la sulfocyanure ferrique; malheureusement ce dernier solvent n'est pas utilisable dans les cas des vins rouges, parceque l'alcool amylique solve les couleurs naturelles du vin.

R. Schönheimer-F. Oshima [20] recommandent l'éther acétyque pour l'extraction de la sulfocyanure ferrique; ce solvent présente l'avantage de pouvoir être utilisé même dans le cas des vins rouges.

Le principe de la méthode que nous proposons, consiste dans l'évaporation d'un petit volume de vin additionné avec des sels de calcium ou de baryum pour empêcher la formation des pyrophyosphates, carbonisé ensuite et incinéré jusqu'à ce que l'on obtient une cendre parfaitement blanche, et dans le dosage colorimétrique du fer ferrique à l'aide de la sulfocyanure de potassium. La coloration rouge formée, on l'extrait à l'aide de l'éther acétique et on la colorimètre en utilisant le colorimètre Autenrieth avec des étalons fixes.

Réactifs: 1. Sulfocyanure de potassium — 20% —.

2. Acide chlorhydrique — 5% —.

3. Ether acétique pur.

4. Solution saturée de hydroxyde de barium.

5. Chlorure de barium — 10% —.

6. Pérhydrole — pro analysi —.

7. L'étalon fixe: a) On pèse exactement 0,1 gr. aniline-violette (méthyl-violet) — Kristallviolett für mikroskopische Zwecke — Merk, que l'on porte dans un ballon jaugé de 100 cmc.; on ajoute un peu d'alcool à 96°, on agite et on complète au signe avec de l'alcool à 96°. 4 cmc. de cette solution sont dillués à 20 cmc., avec de l'alcool à 96°, dans un ballon jaugé.

b) Solution alcoolique saturée de rouge de méthyle.

Dans un ballon jaugé de 20 cmc., on ajoute 1,6 cmc. de solution -a- dilluée (4 cmc. dilluée à 20 cmc.) et 5 cmc. de solution -b- et on complète au signe avec de l'alcool à 96°.

On agite bien, on ajoute 10 cmc. de cette solution dans un ballon jaugé de 20 cmc. et on complète au signe avec de l'alcool à 96°.

Avec cette dernière solution, on remplit le prisme attaché au colorimètre AUTENRIETH; on bouche ensuite hermétiquement le prisme.

Établir de diagramme: Pour établir la diagramme, qui nous donne directement la quantité de fer par litre de vin. diagramme qui doit être faite une fois pour toutes, nous avons besoin d'une solution d'étalon de fer. On obtient cette solution en procédant de la manière suivante: on pèse exactement 0,100 gr. fil de fer pur et non oxydé, on met ensuite ce fil dans un ballon jaugé de 1000 cmc. qui contient 100—150 cmc. de l'eau distillée, 10 cmc. d'acide chlorhydrique pur et concentré et quelques gouttes d'acide azotique pur et concentré. On le laisse bouillier pendant quelques minutes, pour dissoudre le fer et pour éloigner l'acide azotique.

On laisse refroidir et on complète, avec de l'eau distillée, au signe.

1 cmc. de cette solution corresponde à 0.1 mgr. fer.

Dans des éprouvettes rodées, on met, à laide d'une pipette graduée à 0.01 cmc., 0.2, 0.4, 0.6, etc. cmc. de cette solution, on ajoute 2 cmc. d'eau distillée, et on procède en suite de la façon que nous indiquerons au dosage.

La teinte de la couche éthérique obtenue, on la compare à l'étalon fixe du colorimètre AUTENRIETH. On lit sur l'échelle millimétrique du colorimètre le nombre de mm. à légalité de teinte, pour chacune des solutions étalons prépares comme plus haut et on trace la courbe qui doit être une ligne droite.

Conformément au procédé décrit plus haut, nous avons obtenu les valeurs suivantes:

No. d'ordre.	mgr. fer	mgr. fer correspondant à un litre de vin	mm. lits sur l'échelle Autenrieth
1.	0,02	10	92
2.	0,04	20	88
3.	0,06	30	84
4.	0,08	40	80
5.	0,10	50	76

à l'aide desquelles nous avons tracé la courbe de l'étalon fixe (voir la figure).

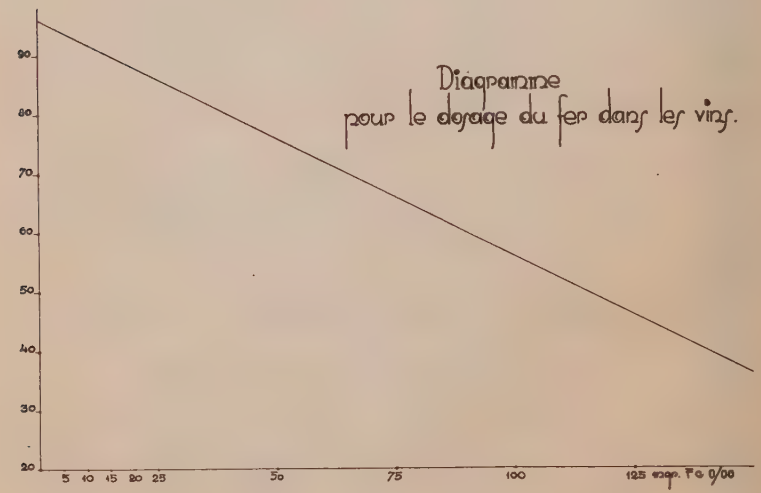


Fig. 1.

Mode opératoire.

1. Le fer total du vin:

On prend, dans une petite capsule à platine, 4 cmc. de vin on ajoute de la solution saturée de l'hydroxyde de baryum, jusqu'à réaction alcaline, c'est-à-dire jusqu'au moment ou le vin change de couleur et 1 cmc. $BaCl_2$ -10%-. On évapore ensuite à siccité et on calcine avec précaution à blanc. La cendre ainsi obtenue, on la traite avec quelques gouttes de périhydrol et on la recalcine; cette opération est répétée plusieurs fois.

La cendre ainsi obtenue, est prise avec 4 cmc. d'acide chlorhydrique à 5%, exactement mesurée et on la filtre par un petit filtre sèche. 2 cmc. du filtrat parfaitement limpide, qui représentent 2 cmc. de vin, on les met dans une éprouvette rodée, on ajoute 3 cmc. d'eau distillée, 1 cmc. sulfocyanure de potassium 20% et 5 cmc. éther acétique; on agite et on laisse séparer. A l'aide d'une pipette, on enlève, autant que possible, la couche éthérique, on la verse dans la cuvette angulaire du colorimètre AUTENRIETH, et on la compare avec l'étalon fixe.

Le nombre de mm. qu'on lit sur l'échelle millimétrique du colorimètre, nous donne, à l'aide de la courbe indiquée, la quantité de fer en mgr. par litre de vin.

2. Le fer ferrique du vin:

On prend dans une éprouvette rodée 2 cmc. de vin, on ajoute 1 cmc. d'eau distillée, 2 cmc. d'acide chlorhydrique 5%, 1 cmc. sulfocyanure de potassium 20% et 5 cmc. éther acétique, en procédant plus loin comme nous avons dit au dosage du fer total.

Dans le cas des petites quantités de fer dans le vin, on prend 10 cmc. de vin et le nombre de mgr. de fer lu sur la diagramme, on le divise par 2,5.

3. Le fer ferreux du vin on l'obtient en déduisant du fer total, le fer ferrique.

Dans les deux tableaux suivants nous donnons respectivement en premier lieu, les résultats des vérifications faites avec des solutions standard, et en second lieu, les proportions du fer total, ferrique, et ferreux, contenu dans les vins naturels de Roumanie, en utilisant la méthode décrite plus haut.

Bibliographie:

[1] Malvezin, Annales des falsifications et des fraudes, 1930, 412.
[2] Ribereau-Gayon, Annal. des falsif. et des fraudes, 1930, 535, et 1929, 522.
[3] L. Ferré-A. Michel, Annal. des falsif. et des fraudes, 1933.
[4] Ribereau-Gayon, Annal. des falsif. et des fraudes, 1933, 224, et 1933, 297.
[5] J. Dubaquié, Annal. des falsif. et des fraudes, 1933, 418.
[6] Fabre-Bremond, Annal. des falsif. et des fraudes, 1927, 213.
[7] Malvezin-Rivalland, Annal. des falsif. et des fraudes, 1921, 93.
[8] L. Mathieu, Annal. des falsif. et des fraudes, 1921, 203.
[9] Smith-Cooke, Analyst, 1926, 503.
[10] E. Hugues, Annal. des falsif. et des fraudes, 1929, 407.
[11] A. Piédallu, Annal. des falsif. et des fraudes, 1920, 103.
[12] K. Nagaseko, Mémoires Coll. Sciences Kyoto Imp. Univ. Serie A., **11**, 109 et 113, 1928.
[13] M. J. Lavollav, Bull. Soc. Ch. Biolog., 1935, 3, 432.
[14] F. Kröhnke, Gas und Wasserfach, 70, 510.
[15] E. Lyons, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1916 (1927).
[16] G. Denigès, Bull. Soc. Pharm. **67**, 81 (1929).
[17] H. W. van Urk, Pharmac. Weekbl. **63**, 1121 (1926).
[18] A. Ssagaidatschui-M. Rawitsch, J. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1018, (1926).
[19] A. L. Bernoulli, Helv. chim. Acta **9**, 835 (1926)
[20] R. Schönheimer-F. Oshima, Z. physiol. Chem. **180**, 254 (1929).

Tableau I.

Vérification de la méthode pour les vins.

No. d'ordre	Nature du vin	fer naturel mgr. ‰	fer a jouté mgr. ‰	fer total		Erreur %
				calculé mgr. ‰	trouvé mgr. ‰	
1.	Vin blanc γ	21	—	21	21	0
2.	„	21	—	21	21	0
3.	„	21	2	23	23	0
4.	„	21	4	25	25	0
5.	„	21	5	26	26	0
6.	„	21	6	27	27	0
7.	„	21	7	28	28	0
8.	„	21	8	29	28.5	1,7
9.	„	21	10	31	31	0

Tableau II.

Les proportions du fer contenu dans les vins naturels de Roumanie.

No. d'ordre	Nature du vin	fer total mgr. $^0/_{00}$	fer ferrique mgr. $^0/_{00}$	fer ferreux mgr. $^0/_{00}$
1.	Riessling	60,00	25.00	35,00
2.	Tămâioasă	47,50	22,50	25,00
3.	Blanc supérieur	68,50	15,00	53,50
4.	Blanc feteasc̆ă	65,00	20,00	45,00
5.	Bordeaux	55,00	20,00	35,00
6.	Blanc	55.00	12,00	43,00
7.	Riessling	45,00	16,00	29,00
8.	Bordeaux	55,00	23,00	32,00
9.	Blanc feteasc̆ă	37,50	7,50	30,00
10.	Frontignan	47,50	10,00	37,50
11.	Pinot noir	45,00	12,50	32,50
12.	Blanc feteasc̆ă	45,00	14,00	31,00
13.	Blanc riessling	30,00	17,00	13,00
14.	Blanc	40,00	17,00	23,00
15.	Bordeaux	35,00	15,00	20,00
16.	Pinot noir	75,00	25,00	50,00
17.	Blanc	4,00	1,00	3,00
18.	Frontignan	4,00	3,60	0,40
19.	Riessling	4,00	3,00	1,00
20.	Pinot noir	4,10	3,00	1,10
21.	Crâmposie	8,10	4,40	3,70
22.	Bordeaux	8,10	1,90	6,10
23.	Blanc feteasc̆ă	9,80	5,10	4,70
24.	Bordeaux	16,70	5,20	11,50
25.	Rouge commun	14,00	5,60	8,40
26.	Blanc grasă	12,00	8,10	3,90
27.	Blanc commun	12,00	8,10	3,90
28.	Riessling	8,40	4,80	3,60
29.	Bordeaux	12,80	4,80	8,00
30.	Crâmposie	7,00	5,90	1,10

Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenreaktionen, sowie über einige Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln.

Von

B. Steiger.

Aus dem Fachlaboratorium für die Mineralölindustrie Dr. Ing. Richard Levi, Hamburg.

(Eingelangt am 14. Mai 1937.)

Der alte Satz: „*corpora non agunt, nisi fluida*", ist wohl auch heute noch der Grund, daß man bei Umsetzungen und analytischen Reaktionen nur an den flüssigen oder gasförmigen Zustand denkt. Der festen Materie traute man früher überhaupt keinerlei Umsetzung zu, trat diese jedoch in dem einen oder anderen Falle ein, so suchte man nach Spuren von Flüssigkeit oder Gas, um diese dann für den Eintritt der Umsetzung verantwortlich machen zu können.

Daß jedoch Metallen, die bei normaler Temperatur auch „starre" Materie darstellen, eine gewisse Reaktionsfähigkeit zukommt, konnten Roberts und Austen [1] an dem bekannten Diffusionsbeispiel — der Wanderung von Gold in Blei —, bei Temperaturen noch unter 100° zeigen.

In den Gebieten der Mineralogie und Petrographie gibt es Erscheinungen, die auf eine Reaktivität oder Diffusionsfähigkeit fester, auch nichtmetallischer Verbindungen hindeuten. Lange Zeit schien die Erklärung, daß bei diesen Vorgängen hohe Temperaturen mitgespielt haben mögen, oder daß der Ablauf dieser Vorgänge sich über sehr lange Zeitperioden erstreckt haben mag, zu genügen [2].

Wie wir heute, dank der sorgfältigen physiko-chemischen Arbeiten einer Reihe von Forschern [3], wissen, sind Reaktionen im festen Zustande auch in engbegrenzten Zeiträumen keineswegs selten.

[1] Proc. Roy. Soc., London, **67**, 101 (1900).

[2] Vgl. J. A. Hedvall, Angew. Chem. **49**, 875 (1936). „Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes." (Daselbst weitere Literatur.)

[3] Wie u. a. von Eitel, Garping, Hedvall, Hüttig, Jander, Kranz, Linde, Nelson, Tammann.

Bevor nun im folgenden auf die Bedeutung dieser Oberflächenreaktionen für die analytische Chemie eingegangen wird, sei zuerst kurz der Verlauf der Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes gezeichnet, wie er nach Versuchsergebnissen und augenblicklichen Ansichten vor sich geht (wiedergegeben nach einem sehr anschaulichen Vortrage von W. JANDER[4]).

Die Gitterbausteine eines Kristalls sind nicht vollkommen starr angeordnet, vielmehr führen sie Schwingungen um eine Nullage aus. Die Amplitudengröße dieser Schwingungen ist temperaturabhängig. Bei Erreichung einer gewissen Temperatur kann die Amplitude so groß werden, daß dieser oder jener Gitterbaustein in den Kraftlinienbereich eines anderen kommt und somit Platzwechsel eintritt. Bei Berührung zweier Kristalle können die Gitterbausteine sogar von einem Kristall zum anderen springen. Es kommt dann zur Ausbildung einer „Reaktionshaut" molekularer Dicke. Anschließend diffundiert nun eine der beiden Komponenten oder beide, wodurch die Umsetzung weiter fortschreitet und dadurch Verstärkung der Schicht des Umsetzungsproduktes eintritt. In der „Reaktionshaut" geht die Bildung des Endproduktes nicht momentan vor sich, sondern durchläuft erst eine Reihe von Zwischenstufen. Bei geeigneten Temperaturbedingungen reagieren diese Oberflächen molekularer Stärke sehr rasch.

Am Beispiel MgO und TiO_2 zur Umsetzung zu Mg_2TiO_4 konnte JANDER die Umsetzung am Mikroskop verfolgen.

Die Beeinflussung der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit hängt u. a. noch von einer Reihe von Faktoren ab, wie Oberflächenbeschaffenheit, Korngröße[5], Struktur der Reaktionsprodukte, Anwesenheit von Fremdprodukten[6].

Besonders stark erhöht Verformung die Reaktionsgeschwindigkeit, was bereits im Jahre 1878 W. SPRING[7] zeigen konnte, als er unter Druck aus Kupferpulver und Schwefelpulver Cu_2S erhielt.

[4] Angew. Chem. **16**, 235 (1934); W. JANDER, „Verlauf von Reaktionen im festen Zustande", Angew. Chem. **49**, 879 (1936); W. JANDER, Angew. Chem. **41**, 73 (1928); W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 321 (1931); W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 135 (1931).

[5] HÜTTIG, Angew. Chem. Nr. **49** (1936).

[6] W. JANDER u. E. HOFFMANN, C. **I**, 1749 (1932).

[7] Bulletin de l'Académie de Belgique, 2. Série, t. XLV, Nr. 6 (1878) und 2. Série, t. XLIX, Nr. 5 (1880).

Weiter gelang genanntem Autor aus den Metallen, Bismut, Zinn und Cadmium — im Verhältnis der WOOD'schen Metallegierung angewandt — durch starkes Komprimieren tatsächlich eine Metallegierung zu erhalten, die in Wasser von 70° schmolz [8].

Noch wirksamer ist die Verwendung des sogenannten „gleitenden oder reibenden Druckes“ [9], worüber später noch zu sprechen sein wird.

Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen fester Stoffe wurden bisher meist mit anorganischen Verbindungen unternommen, bei welchen die zur Einleitung der Umsetzung benötigte Temperatur verhältnismäßig hoch liegt. So beschreiben J. A. HEDVALL und Mitarbeiter [10] die von ihnen 1924 aufgefundenen Platzwechselreaktionen zwischen Metalloxyden und Metall-Metalloidverbindungen (z. B. Metallsulfiden, -phosphiden, -siliziden, -carbiden usw.) in Gegenwart von Luft unter Bildung von Sulfaten, Phosphaten, Silikaten, Karbonaten. Bei Calciumoxyd liegt z. B. die Umsetzungstemperatur bei ca. 500°, bei Bariumoxyd bei ca. 350°.

Im Laufe dieser Arbeit konnte gefunden werden, daß gewisse organische Verbindungen, die mit Metallsalzen charakteristische Reaktionsprodukte geben, sich mit solchen bereits bei Temperaturen weit unter 100° umsetzen.

Umsetzung von Nickelhydroxyd mit Dimethylglyoxim.

So tritt schon bei ca. 40 bis 50° die Umwandlung von festem, trockenem Nickelhydroxydpulver mit trockenem Dimethylglyoxim fast momentan ein, erkenntlich am Auftreten des charakteristischen roten Nickel-Komplexsalzes.

Besonders schön läßt sich dieser Verlauf unter einem Mikroskop mit heizbarem Objekttisch verfolgen. Die anfangs grünen Körnchen, welche zwischen dem Dimethylglyoxim eingebettet sind, beginnen sich langsam vom Rande her aus rot zu färben. Unterbricht man die Erwärmung, so sind Zwitterkriställchen, halb grün

[8] Ber. I, 595 (1882).
[9] CAREY LEA, C. II, 905 (1893); C. I, 715 (1894).
[10] Z. anorg. allg. Chem. **154**, 1 (1926).

und halb rot, erkennbar. Bei sehr vorsichtiger Temperaturerhöhung nimmt das Nickel-Dimethylglyoximkomplexsalz vorübergehend die pseudokristalline Form des Nickelhydroxyds an. Beim weiteren Erwärmen auf dem Sandbad gelingt es, das überschüssige Dimethylglyoxim fortzusublimieren. Steigert man die Temperatur, so kann man schließlich auch die rote Nickelverbindung als kristallisiertes Salz erhalten.

Ganz analog verläuft die Umsetzung mit Nickelhydroxyd und Rubeanwasserstoff — einer Verbindung, die mit den Metallen der achten Gruppe des periodischen Systems, bevorzugt Komplexverbindungen eingeht [11] —, wobei man die Bildung von blauschwarzem Nickelrubeat feststellen kann.

Reaktionen fester Stoffe durch Verreiben der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie es sich während der Untersuchungen zeigte, war nicht einmal Temperaturerhöhung für diese Umsetzungen nötig. Es konnten die gleichen Versuchsergebnisse auch schon beim intensiven Verreiben der beiden Ausgangsstoffe im Achatmörser erreicht werden. Nickelhydroxyd und Dimethylglyoxim zeigten nach ca. 2 Minuten Verreiben rötliche Färbung; nach einigen Minuten Stehen an der Luft wird die Färbung intensiv rot, wahrscheinlich infolge der Luftfeuchtigkeit. Hierbei reagiert sogar geglühtes Nickeloxyd; die Rosafärbung mit Dimethylglyoxim erreichte dann ihre größte Farbintensität nach ca. 24 bis 36 Stunden.

Nickel als Metall reagiert dagegen in keinem Falle.

Eine kleine Überschlagsrechnung mag zeigen, daß es sich beim Verreiben im Achatmörser um Reaktionen unter „gleitendem Druck“ handelt, wobei enorm hohe Werte auftreten können.

Nimmt man an, daß die beim Reiben erzielte Feinheit des Pulvers 1 μ betrage, d. h. ein Körnchen des Pulvers eine Oberfläche von 1 μ^2 aufweise, andererseits der Druck, der mit dem Pistill erzeugt wird, 1 at sei, so lastet auf je einem Körnchen ein Druck von $.10^8$ at.

Bei Anwesenheit von Flüssigkeiten, die höchstens eine Kompo-

[11] H. Wölbling u. B. Steiger, Mikrochemie 15, 295 (1934).

nente zu lösen vermögen, kann die Umsetzung erheblich beschleunigt werden. So liegt z. B. eine besonders hohe Empfindlichkeit gegenüber praktisch unlöslichen Verbindungen vor beim Dithizon (Diphenylthiocarbazon).

Durch Schütteln einer Dithizonlösung (in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform) mit festen Verbindungen wie HgO, PbO, $PbSO_4$ u. a. und selbst mit HgS, dessen Löslichkeitsprodukt 2.10^{-49} bis 4.10^{-51} beträgt, konnte Farbumschlag erreicht werden, gleich als ob diese Metalle in ionisierter Form vorgelegen hätten. Bei den Umsetzungen des Dithizons mit festen Metallen (durch Schütteln der Dithizonlösung mit Metallpulver) ist bereits die spektrographische Empfindlichkeit übertroffen [12].

Diese Supraempfindlichkeit konnte bisher bei anderen Reagenzien noch nicht beobachtet werden.

Die Umsetzungen gelingen bereits, wenn man einige Körnchen festes Dithizon, z. B. mit Zinkoxyd, verreibt. Nach wenigen Sekunden wird die Masse rosarot.

Ähnlich leicht reagiert — um ein Beispiel von metallorganischen Verbindungen zu nennen — Quecksilberdiphenyl in festem Zustande mit festem Dithizon.

Die verschiedene Empfindlichkeit der Reagenzien untereinander zeigt die Einwirkung von Dithizonlösung auf festes Kupferacetylid, die am Farbumschlag nach braun erkenntlich war; der Versuch einer Umsetzung mit Rubeanwasserstoff verlief dagegen negativ, trotz des enorm hohen Erfassungsgrenzverhältnisses dieser Verbindung von 0,006 γ Cu [13].

Über die Reaktionen von Dithizon mit bleiorganischen Verbindungen sowohl zum Nachweis, wie auch zur Bestimmung wurde an anderer Stelle berichtet [14].

Wie E. B. Thomas und L. Wood [15] berichten, setzen sich Halogenalkaliverbindungen um, wenn man die Mischung innig verreibt

---

[12] H. Wölbling u. B. Steiger, Z. angew. Chem. **20**, 279 (1933); B. Steiger, Dissertation, Bln. — 1935, S. 9.

[13] F. Feigl, Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. 1935, S. 173.

[14] B. Steiger, Petroleum, 1937, im Druck.

[15] J. Amer. Chem. Soc. **57**, 822 (1935).

und sie dann kurze Zeit bis wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt. Der Nachweis der Umsetzung wurde mit Hilfe von Röntgenstrahlen geführt.

Nachstehend wurden einige Reaktionen, die analytisch verwendet werden und charakteristisch gefärbte Umsetzungsprodukte ergeben, herangezogen, um zu beweisen, daß sich die Umwandlungen fester Stoffe beim Verreiben nicht auf einzelne Fälle beschränken.

Verreibt man z. B. festes Bleinitrat mit festem Kaliumjodid, so erscheint sofort die gelbe Farbe des Bleijodids.

Augenblicklich erfolgt auch die Bildung von rotbraunem Silberchromat, wenn man festes Silbernitrat mit festem Kaliumchromat zusammen verreibt.

Des öfteren ist der Reaktionsverlauf bei festen Stoffen anders als in Lösung, manchmal sogar präparativ der einzige Weg, um zu den betreffenden Verbindungen gelangen zu können. So erzielte JANDER (loc. cit.) die Herstellung der reinen Verbindung $3\ CaO\ .\ SiO_2$, und TAMMANN konnte auf diesem Wege eine Reihe neuer Uranate auffinden [16].

Sicher beruhen eine Reihe von technisch-chemischen und metallurgischen Umsetzungen, vor allem die Wirkung von Mischkatalysatoren, auf diesen Reaktionen im festen Zustande.

Das in der Mikrochemie verwendete Salz, Magnesiumperchlorat und auch andere Erdalkaliperchlorate werden heute durch Umsetzung zwischen festen Stoffen dargestellt [17].

Es ist anzunehmen, daß sich noch eine ganze Reihe solcher Umsetzungen zwischen Stoffen im festen Zustande auffinden lassen, die analytisch verwendbar sein dürften. Untersuchungen hierüber, sowie über Umsetzungen rein organischer Komponenten sind im Gange.

Während einer Untersuchung über den direkten Nachweis von Metallen in metallorganischen Verbindungen zeigte es sich, daß verschiedene Reagenzien, wie sie in der analytischen Chemie verwendet werden, sich zum Nachweis und zur Bestimmung in organischen Lösungsmitteln eignen.

---

[16] G. TAMMANN u. W. ROSENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. **156**, 20 (1926).
[17] G. FRED. SMITH u. V. R. HARDY, C. II, 2777 (1935).

Tüpfeln auf „Flüssigkeitsoberflächen".

Die Tatsache, daß der Verlauf der Reaktionen fester Stoffe in erster Phase — nämlich bei Bildung der molekulardicken „Reaktionshaut" — bei günstiger Temperatur fast momentan erfolgt, läßt sich mikrochemisch-analytisch auch für Umsetzungen zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln — sowie in solchen gelöster Stoffe — auswerten.

Diese im experimentellen Teil näher beschriebene Arbeitsweise des „Tüpfelns auf Flüssigkeitsoberflächen" hat sich gut bewährt zum Spurennachweis besonders metallorganischer Verbindungen, die in einem organischen Solvens gelöst vorlagen.

So konnten z. B. noch in extrem großen Verdünnungen in Benzinen Bleitetraäthyl oder in benzolischer Lösung Nickelcarbonyl nachgewiesen werden.

Dieser Tüpfelnachweis wird im Prinzip so ausgeführt, daß ein (oder mehrere) Tropfen der zu untersuchenden Lösung (z. B. Benzol) auf eine geeignete Flüssigkeitsoberfläche (meist wässrige Lösung) gebracht wird. Auf den sich ausbreitenden Tropfen gibt man einen Tropfen der entsprechenden Reagenslösung. Beim Verdunsten des organischen Lösungsmittels hinterbleibt infolge der Grenzflächenspannung das erhaltene Umsetzungsprodukt an der Oberfläche und gestattet so noch ein Erkennen sehr kleiner Mengen.

Reaktionen mit Nickelcarbonyl.

Von den untersuchten Organometallverbindungen reagierte beispielsweise Nickelcarbonyl (in benzolischer Lösung) mit einer Lösung von Dithizon sofort unter Farbumschlag.

Dimethylglyoxim (in Alkohol oder Aceton gelöst) reagierte ebenfalls, jedoch langsamer unter Bildung des bekannten roten Nickelkomplexsalzes. Diese Umsetzung verläuft in der Wärme quantitativ, so daß auf diese Weise eine rasche Gehaltsbestimmung an Nickelcarbonyl wohl möglich ist[18]. Sind Gase auf Gehalt an Nickelcarbonyl zu prüfen, so leitet man zweckmäßig diese durch eine Vorlage mit Benzol, worin das Carbonyl sehr leicht löslich ist.

[18] B. Steiger, Petroleum, loc. cit.

Auf der Tatsache der leichten Carbonylbildung beruhend, nämlich aus deren Komponenten, Nickel (in Form von Pulver) und Kohlenoxyd, ließe sich vielleicht ein schneller Kohlenoxydnachweis gründen. Wie nämlich bereits NORMANN[19] fand, tritt bei der Fetthärtung Nickelcarbonylbildung auf, wenn kohlenoxydverunreinigtes Wassergas zur Verwendung gelangt. Starke Carbonylbildung konnten auch F. FISCHER u. PETERS[20] feststellen, als sie Kohlenoxyd in eine Suspension von Nickelpulver in Paraffinöl bei 80° leiteten.

Glatt verläuft in der Wärme auch die Umsetzung von Nickelcarbonyl mit benzolischer (oder alkoholischer) Rubeanwasserstofflösung. Hierbei ist beim Zusammengießen zuerst eine weinrote Färbung zu beobachten, die sofort blauschwarze Flocken abscheidet.

Experimenteller Teil.

Umsetzung fester Stoffe.

a) Durch Erwärmen der Komponenten.

1. Nickelhydroxyd und Dimethylglyoxim: Erwärmt man ein Gemisch von trockenem Nickelhydroxyd und trockenem Dimethylglyoxim vorsichtig auf dem Wasserbade, so tritt bald die rote Nickelsalzbildung ein. Die Umsetzung läßt sich auf einem angewärmten Objektträger mikroskopisch verfolgen. Zur näheren Identifizierung kann man das Nickeldimethylglyoxim auf dem Uhrglas oder im Vakuumröhrchen sublimieren.

2. Nickelhydroxyd und Rubeanwasserstoff: Beim Erwärmen eines Gemisches von trockenem Nickelhydroxyd und Rubeanwasserstoff, z. B. kurze Zeit im Trockenschrank auf 105°, tritt bald schwarzblaues Nickelrubeat auf. Diese Reaktion läßt sich ebenfalls unter dem Mikroskop beobachten.

b) Durch Verreiben im Mörser.

3. (Wie unter 1.) Eine Mischung von Nickelhydroxydpulver (scharf getrocknet) und der ca. 3fachen Menge Dimethylglyoxim wird im Achatmörser innig verrieben. Nach ca. 2 Minuten tritt

[19] NORMANN u. PUNGS, Chem.-Ztg. 1915, Nr. 6 u. 7; NORMANN, Chem. Umschau d. Fette, Öle, Wachse, **6**, 126 (1932).

[20] Brennstoffchemie, 286 (1931).

Rosafärbung ein, die beim Stehenlassen an der Luft nach wenigen Minuten intensiver wird.

4. Nickeloxyd (geglüht) und Dimethylglyoxim: Eine Probe Nickeloxyd wird mit der ca. 3fachen Menge Dimethylglyoxim im Achatmörser intensiv verrieben. Nach ca. 24 bis 36 Stunden erfolgt Farbumschlag nach Rosarot.

5. Nickelhydroxyd und Rubeanwasserstoff: Eine Messerspitze Nickelhydroxyd und ca. 3fache Menge Rubeanwasserstoff reagiert beim Verreiben unter Bildung der blauschwarzen Nickelverbindung. (Nach ca. 2 bis 3 Minuten.)

6. Zinkoxyd und Dithizon: Ungefähr 10 Teile Zinkoxyd und 1 Teil Dithizon wurden im Mörser innig verrieben. Nach wenigen Minuten entstand die rosarote Zink-Dithizonverbindung.

7. Bleitetraphenyl und Dithizon. Wenige Kriställchen Bleitetraphenyl wurden mit einer geringen Menge Dithizon verrieben. Auch hier erfolgte die Bildung des ziegelroten Bleidithizonats ohne Anwendung eines Lösungsmittels.

8. Quecksilberdiphenyl und Dithizon. Sofort beim Verreiben von festem Quecksilberdiphenyl mit wenigen Körnchen Dithizon erfolgt Bildung der orangeroten Quecksilber-Dithizonverbindung.

9. Bleinitrat und Kaliumjodid. Diese Umsetzung ist von hervorragender Empfindlichkeit. Bereits beim losen Zusammenschütten der separat gepulverten Salze tritt die gelbe Färbung von Bleijodid auf.

10. Silbernitrat und Kaliumchromat: Auch diese Umsetzung ist von hoher Empfindlichkeit. Schon beim Zusammenschütten der für sich gepulverten Komponenten tritt Farbvertiefung nach Orangerot ein. Durch inniges Verreiben und Erwärmen auf dem Wasserbade läßt sich bald die Umsetzung zugunsten des rotbraunen Silberchromats verschieben.

c) Umsetzung fester Stoffe in Gegenwart einer flüssigen Phase, die höchstens einen der Teilnehmer zu lösen vermag.

11. Kupferacetylid und Dithizonlösung (in Chloroform): Zu vorsichtig mit Alkohol und Äther getrocknetem Kupferacetylid wird eine verdünnte grüne Lösung von Dithizon in Chloroform gegeben. Sofort beim Zusammengießen tritt Farbumschlag

nach braun ein, wie diesen lösliche Kupfersalze in neutraler Lösung geben. (Mit Rubeanwasserstofflösung blieb die Umsetzung aus.)

12. Nickelhydroxyd und Rubeanwasserstoff (in benzolischer Lösung): Die Bildung des schwarzen Nickelrubeats — besonders beim Erwärmen — scheint in Gegenwart des Lösungsmittels beschleunigt zu werden.

13. Nickelhydroxyd und Dimethylglyoxim (in Aceton): Ein Gemisch von Nickelhydroxyd und einer Lösung von Dimethylglyoxim in Aceton wurde kurze Zeit am Rückfluß gekocht; es schieden sich erhebliche Mengen des roten Nickelsalzes aus. Gleiche Reaktion trat auch bei Benzol als Lösungsmittel ein; das Nickelsalz war hier mehr orangefarben.

Reaktionen von Nickelcarbonyl.

14. Nickelcarbonyl und Dimethylglyoxim: (Nickelcarbonyl lag bei diesem und den nachfolgenden Versuchen in benzolischer Lösung vor.) Nickelcarbonyl reagiert beim Zusammengießen mit alkoholischer oder azetonischer Lösung von Dimethylglyoxim anfangs unter Orangefärbung, trübt sich jedoch bald unter Ausscheidung der roten Nickelkomplexverbindung.

Zur quantitativen Bestimmung kocht man ca. 20 Min. am Rückfluß. Bei sehr geringen Nickelcarbonylmengen bleibt das entstandene Nickelsalz vorerst kolloidal in Lösung. Solche geringe Mengen werden zentrifugiert und die Sedimentationshöhe gemessen.

Der Spurennachweis von Nickelcarbonyl läßt sich mit Hilfe des „Tüpfelns auf Flüssigkeitsoberflächen" rasch ausführen (vergl. weiter unten). Dagegen versagt die Umsetzung bei Anwendung von mit Dimethylglyoxim imprägniertem Filtrierpapier.

15. Nickelcarbonyl und Rubeanwasserstoff (in Alkohol oder Benzol): Beim Zusammengießen beider Lösungen färbt sich die Flüssigkeit zuerst weinrot, um nach kurzer Zeit dunkle Flocken des Nickelrubeats abzuscheiden. Beim Erwärmen erfährt die Reaktion und damit die Flockenabscheidung eine Beschleunigung. Sind nur Spuren Nickelcarbonyl zugegen, so erkennt man diese, wenn man die Lösung ca. 20 Min. am Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt dann rotviolette Färbung an.

16. Nickelcarbonylnachweis und Bestimmung in Ölen u. ähnl.: Da Nickelcarbonyl bei Destillation Zerfall erleidet, ist man genötigt, entweder das Öl mit Benzol zu verdünnen und wie unter Versuch 14 beschrieben, mit einer Lösung von Dimethylglyoxim am Rückfluß zu kochen, oder aber — besonders bei dunklen Ölen — das Nickelcarbonyl mittels Wasserdampf abzutreiben. Zu diesem Zwecke verdünnt man 100 ccm Öl mit ca. 3% Normalbenzin und destilliert mit Wasserdampf. (Bestimmung im Destillat wie unter 14.)

17. Reaktion von Nickelcarbonyl mit Dithizon. Obwohl diese Reaktion wohl zu den empfindlichsten gehört, ist sie wegen ihrer geringen Spezifität für mikroanalytische Zwecke nicht verwendbar. Liegt nur Nickelcarbonyl vor, so kann Dithizon als Reagens dienen. Beim Zusammengießen von Nickelcarbonyl und einer Lösung von Dithizon (in Chloroform) wird diese sofort tiefbraun und scheidet nach etwa 2 Stunden rotbraune Flocken der Nickelverbindung ab. Beim Erwärmen erfolgt die Niederschlagsbildung sofort.

18. Reaktionen von bleiorganischen Verbindungen, wie Bleitetraäthyl und Bleitetraphenyl mit Dithizon. Diese von mir an anderer Stelle zum Nachweis und zur Bestimmung vorgeschlagene Methode (vergl. Fußnote 14) verläuft im Prinzip wie folgt: Die zu untersuchende Flüssigkeit, z. B. Benzin, wird auf Tüpfelpapier gegeben (1 bis 2 Tropfen) und ca. 30 Sec. dem Licht einer Quecksilberdampflampe ausgesetzt, bis alles verdampft ist. Beim Tüpfeln mit Dithizonlösung wird das Papier an der Stelle des vorherigen Benzinflecks intensiv rot, bleibt dagegen grün bei Abwesenheit von Blei.

Tüpfeln auf Flüssigkeitsoberflächen.

Diese Arbeitsweise soll dort zur Anwendung kommen, wo die zu untersuchende Lösung in einem organischen Solvens vorliegt, bezw. die übliche Tüpfelmethode auf Filtrierpapier versagt.

Ausführung: 1 bis 5 Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden auf eine Wasseroberfläche von ca. 20 bis 25 cm^2 Oberfläche gebracht und nach Ausbreiten des Tropfens sofort mit der entsprechenden Reagenslösung versetzt (wenige Tropfen). Je nach

dem, in welchem Medium die Reaktion ausgeführt werden muß, gibt man zur wässerigen Flüssigkeit Säure, Lauge etc. Durch schwaches Erwärmen bringt man dann die organischen Lösungsmittel zum Verdunsten. Das Reaktionsprodukt ist als dünne „Reaktionshaut" zu erkennen.

Beispiel 1. 1 Tropfen einer auf Nickelcarbonylspuren zu untersuchende Benzollösung wurde auf einer wässerigen, schwach ammoniakalischen Oberfläche mit einem Tropfen einer alkoholischen Nickeldimethylglyoxim(oder Rubeanwasserstoff)lösung getüpfelt. Nach schwachem Erwärmen waren Flocken der entsprechenden Nickelverbindung zu erkennen.

Beispiel 2. 1 Tropfen eines bleitetraäthylhältigen Benzins wurde auf einer 1%igen cyankalischen Wasserlösung verteilt, einige Sekunden ultraviolettem Licht ausgesetzt und mit Dithizonlösung getüpfelt. Es ließen sich so noch außerordentlich geringe Spuren von Blei in Benzinen feststellen.

Versuch einer Weiterentwicklung des Absorptionsapparates von Friedrich für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Von

E. Abrahamczik.

Aus dem 1. Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Mai 1937.)

Verschließbare Absorptionsapparate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung sind schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Neue Absorptionsmittel für Wasser (Magnesiumperchlorat) und Kohlensäure (Natronasbest) hatten es ermöglicht, Absorptionsapparate mit geringeren Abmessungen zu bauen[1]. Von A. Friedrich

[1] Vgl. auch W. v. Reich-Rohrwig, Z. analyt. Chem. **95**, 315 (1933).

wurde das Problem scharf umrissen und mehrere Lösungen versucht [2, 3, 4].

Seine letzten Modelle entsprechen bereits weitgehend den Anforderungen, es entfallen aber bei diesen einige Vorteile, welche die Apparate älterer Type bereits besaßen.

Durch das Vorhandensein eines verhältnismäßig großen Gasvolumens zwischen Einsatzrohr und Hülse wurde es unvermeidlich, die Absorptionsapparate mit Luft gefüllt zur Wägung zu bringen. Damit wurde wieder ein zweiter Gasometer notwendig und das Ausspülen der Verbrennungsapparatur mit Luft nach jeder Verbrennung verlängerte die Analysendauer.

Das Abgehen von der Stabform und das Senkrechtstellen des absorbierenden Teiles erforderte zwei lange Ansatzrohre, um den Apparat auf die an der Mikrowaage vorgesehenen Haken hängen zu können. Die bei Abschluß der Verbrennung in diesen Ansatzrohren vorhandene vollkommen trockene und reine Luft wird nun bis zum Beginn der nächsten Verbrennung gegen feuchte, kohlensäurehältige Laboratoriumsluft ausgetauscht. Deren Wasser- und Kohlensäuregehalt wird aber von den Absorptionsmitteln zurückgehalten und verursacht Blindwerte. Wären die Gewichtsschwankungen des Kontrollrohres (vgl. FRIEDRICH [3], S. 35) nur auf Temperatur-, Luftdruck- und Nullpunktsschwankungen zurückzuführen, dann müßte die algebraische Summe der durch längere Zeit beobachteten Schwankungen schließlich 0 ergeben, das heißt, es könnte nur ein nach links und rechts gleich starkes Pendeln um einen Mittelwert auftreten. Tatsächlich findet man aber fast durchwegs Zunahmen des Kontrollrohres. In unserem Laboratorium wird noch mit Gas-Langbrennern gearbeitet, welche die Laboratoriumsluft ausgiebig mit Feuchtigkeit und Kohlensäure versorgen. Die durchschnittliche Zunahme des Kontrollrohres beträgt denn auch 15 bis 20 γ je Verbrennung. Wie eine einfache Überschlagsrechnung lehrt, kann eine entsprechende Menge Wasserdampf in dem etwa ein Viertel Kubikzentimeter betragenden Volumen der Ansatzrohre enthalten sein.

---

[2] A. FRIEDRICH, Mikrochemie **10**, 329 (1931).

[3] A. FRIEDRICH, Mikrochemie **19**, 23 (1935).

[4] A. FRIEDRICH und H. STERNBERG, Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift, 118 (1936).

Der neue Absorptionsapparat.

Der zu konstruierende Absorptionsapparat sollte also den luftgefüllten Außenmantel vermeiden und das Volumen der Ansatzröhrchen reduzieren. Eine Rückkehr zur idealen Stabform PREGLS [5] kam aus den von FRIEDRICH dargelegten Gründen [3] nicht in Betracht. Nach längeren Versuchen wurde nun folgender Apparat konstruiert *:

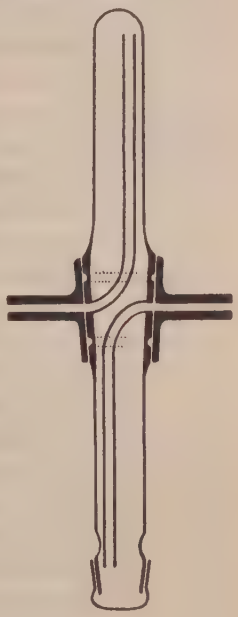


Abb. 1.

Die Gesamtlänge des Apparates beträgt 85 bis 90 mm, der Durchmesser des stabförmigen Teiles 7 mm. Der Apparat besteht aus drei Teilen. Der äußere Mantel des FRIEDRICH'schen Apparates ist in Wegfall gekommen. Von ihm ist nur der Schliffteil übrig geblieben. Zu- und Ableitungsröhrchen sind auf 1 cm gekürzt, außerdem beträgt ihr Lumen nur 1 mm. Der Apparat wird waagrecht auf die Haken der Mikrowaage gelegt, dadurch erst sind die kurzen Ansatzrohre möglich. Der Schwerpunkt muß sich aber dann zwangsläufig in der Mitte des Apparates befinden, also muß der schwerste Teil, nämlich der Schliff, dorthin verlegt werden. Der stabförmige Mittelteil, der die Füllung birgt, trägt daher in dem mittleren, etwas erweiterten Teil den Schliff. Dieser bekommt jetzt zwei FLASCHENTRÄGER'sche [6] Sicherheitsrinnen, da Hahnfett jetzt weder oben noch unten austreten darf. Der Wegfall der Außenhülse erfordert Verlegung von Zu- und Ableitung des Gasstromes zur Füllung in das Innere des Apparates in der Form dünner, der Wand anliegender Röhrchen. Eingeschmolzene Scheidewände haben sich nicht bewährt, da sie das Gewicht des Apparates zu sehr erhöhen. Das offene untere Ende des stabförmigen Teiles dient zur Füllung. Es ist durch eine aufgeschliffene

[5] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse; 3. Aufl., Berlin, 1930.

* Geliefert von der Firma PAUL HAACK, Wien, IX.

[6] B. FLASCHENTRÄGER, Z. angew. Chem. **39**, 720 (1926).

Kappe geschlossen. Das Gewicht des leeren Apparates beträgt 6 g, er ist also, trotz des zweiten Schliffes, noch um 1 g leichter als der Apparat von FRIEDRICH[3].

Füllung des Absorptionsapparates.

Die Apparate werden mit Salzsäure (nach der Angabe von FRIEDRICH[3]) gereinigt und getrocknet. Mit Hilfe eines Drahtes stopft man ein Bäuschchen Watte in den Kopf des stabförmigen Teiles, damit später nichts von der Füllung in das Ableitungsröhrchen gelangen kann. Sodann verschließt man die untere Öffnung des Zuleitungsröhrchens durch ein zwischen den Finger gedrehtes Wattepfröpfchen und füllt den Apparat durch schöpfende Bewegung mit Magnesiumperchlorat. Des öfteren stößt man hiebei den Apparat mit dem Kopf auf eine nicht zu harte Unterlage. Dadurch legen sich die Teilchen des Absorptionsmittels eng aneinander und größere Zwischenräume werden vermieden. Man füllt den Apparat bis zur Verjüngung am unteren Ende, entfernt das Wattepfröpfchen aus dem Zuleitungsrohr und stopft dafür etwas Watte rund um die Röhrchenmündung. Man hält den Stabteil nun so, wie er bei der Verbrennung bei offenem Gasweg steht, wobei zweckmäßig die Zuleitung in den unteren Teil des Apparates führt und versieht den Schliff oberhalb der oberen Rinne, auf der zum Beschauer gekehrten Seite, mit einer Bleistiftmarke. An der entsprechenden Stelle bekommt auch der andere Schliffteil ein Merkzeichen. Bei Durchgang des Gasstromes in der richtigen Richtung decken sich die beiden Marken. Ein versehentliches Durchleiten in der verkehrten Richtung ist dann ausgeschlossen. Sodann fettet man den zwischen den beiden Rinnen gelegenen Teil des Schliffes und drückt mit einer raschen Bewegung beide Schliffteile ineinander. Man überzeugt sich, daß die Fettung des Schliffes den Anforderungen entspricht, das heißt, die Durchleitungen nicht verstopft sind, der Mittelteil des Schliffes glasig ist und oberer und unterer Teil matt sind.

Wie für das „Wasserrohr" beschrieben, verfährt man auch bei der Füllung des „Kohlensäurerohres" und „Kontrollrohres". Bei beiden erfolgt die Füllung im oberen Fünftel mit Magnesiumperchlorat. Der übrige Raum wird mit Natronasbest gefüllt.

Man bringt nun die Apparate auf die Waage — die Verschlußkappe legt man auf die Schale — und stellt fest, welcher von den dreien der schwerste ist. Zu diesem fertigt man nun eine Tara an. Man läßt sodann die Tara auf der rechten Waageschale und tauscht den Absorptionsapparat gegen einen der beiden anderen aus. Den Unterschied im Gewicht gleicht man nun durch Taraschrot aus, den man in die Verschlußkappe des Apparates bringt. Entsprechend verfährt man mit dem dritten Apparat. Dadurch kommt man für alle drei Apparate mit einem Einheitsgegengewicht, einer Universaltara aus und gewinnt so Platz im Waagengehäuse.

Man erwärmt nun gelinde den Schliff am unteren Ende des Stabes über dem Mikrobrenner, bestreicht ihn mit KRÖNIG'schem Glaskitt (vgl. PREGL [5]) und preßt die Kappe samt Taraschrot auf. Etwa herausgetretenen Kitt entfernt man mit einem Tuch, solange er noch flüssig ist und reinigt den Schliffrand überdies noch mit einem benzolbefeuchteten Läppchen nach dem Erkalten. Nach halbstündigem Durchleiten von Sauerstoff sind die Apparate gebrauchsfertig.

Das Gewicht der Füllung beträgt beim Wasserrohr 1 g, beim Natronasbestrohr 2 g. Das erste kann etwa 100 mg Wasser aufnehmen, ehe Neufüllung nötig ist, das zweite hat eine Aufnahmefähigkeit von 150 bis 160 mg CO_2. Ist die Füllung des Kohlensäurerohres aufgebraucht — daran kenntlich, daß die graue Farbe des frischen Natronasbestes bis auf einen etwa 1 cm breiten Streifen am oberen Ende einer gelblichweißen Platz gemacht hat —, so tauscht man das CO_2-Rohr gegen das Kontrollrohr aus (vgl. FRIEDRICH und STERNBERG [4]). Man kommt so mit einer Füllung der Absorptionsapparate für etwa 40 Durchschnittsanalysen aus und erneuert dann die Füllung gleichzeitig in allen drei Apparaten.

Handhabung des Apparates.

Zur Reinigung der Außenfläche des Apparates verwendet man zwei weiche Rehlederläppchen, die unter drehender Bewegung vom mittleren Schliff gegen die Enden geführt werden. Der Apparat ist wohl etwas schwerer abwischbar als der FRIEDRICH'sche, die

Gewichtskonstanz ist aber vollständig zufriedenstellend. Da die Apparate stets nur mit den Rehlederläppchen angegriffen werden, ist umständliches Abfrottieren überflüssig. Aus der Luft auf den Apparat gelangte Staubteilchen lassen sich jedenfalls durch leichteste gleitende Bewegung des Rehleders entfernen. Die Oberfläche der Ansatzröhrchen wird einer eingehenderen Reinigung unterzogen, da hier stets Spuren von Glyzerin oder Paraffin, aus den Verbindungsschläuchen stammend, haften. Das Lumen der Ansatzröhrchen wird nur nötigenfalls mit einem feinen Draht von 8 mm Länge, in einem Griff gefaßt, von etwa vorhandenen groben Verunreinigungen befreit. Richtige Pflege und zeitgerechte Erneuerung der Verbindungsschläuche verhindern am besten Fehler, die auf diesem Wege entstehen können. Die weitere Behandlung der Absorptionsapparate ist die gleiche, wie sie FRIEDRICH genau beschreibt.

Zusammenfassung.

Es wird ein geänderter FRIEDRICH'scher Absorptionsapparat für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung beschrieben. Bei dem Apparat entfällt die äußere Hülse und damit der von dieser eingeschlossene Gasraum. Hierdurch wird das Ausspülen des Apparates mit Luft am Ende jeder Verbrennung überflüssig. Es wird daher die Analysendauer abgekürzt und die Verbrennungsapparatur durch Wegfall des Luftgasometers und Dreiweghahnes vereinfacht. Die Ansatzröhrchen sind auf ein Zentimeter gekürzt und ihr Lumen enger. Dadurch entfällt der durch die Feuchtigkeit der Laboratoriumsluft hervorgerufene Blindwert.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor H. MARK für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Beistellung der Mittel bestens zu danken.

Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen.

Von

H. G. Rosenthal.

Aus dem anorg. chemischen Laboratorium der Deutschen Universität, Prag.

(Eingelangt am 28. Mai 1937.)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einer Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe mit Hilfe der polarographischen Methode J. Heyrovskýs. Die Anwendung des Polarographen zur quantitativen und qualitativen Mikroanalyse ist von J. Heyrovský [1] in dieser Zeitschrift eingehend behandelt worden. Es handelt sich dabei um die Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberkathode, bei der die entstehenden Ströme durch ein empfindliches Spiegelgalvanometer auf photographischem Papier als Stromspannungskurven registriert werden. In der elektrolysierten Lösung vorhandene Stoffe rufen auf den Stromspannungskurven Stufen hervor, die durch das Potential, bei dem sie auftreten, die Art des betreffenden Stoffes kennzeichnen und in ihrer Höhe von dessen Konzentration abhängig sind. Die Bestimmung der S-S- und und der SH-Gruppe kann mit Hilfe einer von R. Brdička [2 3 4] eingeführten katalytischen Methode polarographisch vorgenommen werden.

Die bisherigen Methoden der SH-Gruppenbestimmung beruhen auf Jodtitrationen oder auf der kolorimetrischen Bestimmung mittels Phosphorwolframsäure oder anderer Reagenzien. Für die Jodtitration wie für die kolorimetrische Bestimmung sind Mikromethoden ausgearbeitet worden [5 6]. Beide Methoden sind Sulfhydrylbe-

[1] Mikrochemie **12**, 25 (1932). Weitere Literatur siehe J. Heyrovský in „Physikalische Methoden der analytischen Chemie", Bd. II.

[2] Collection of Cz. Chem. Commun. **5**, 112 (1933).

[3] Collection of Cz. Chem. Commun. **5**, 148 (1933).

[4] Collection of Cz. Chem. Commun. **5**, 238 (1933).

[5] z. B.: F. Hartner und E. Schleiss, Mikrochemie **20**, 163 (1936).

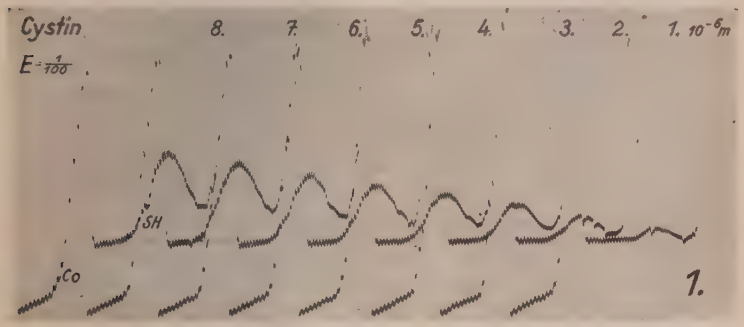
[6] z. B.: H. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Japan **9**, 263 (1934).

stimmungsmethoden und erlauben als solche nur nach weitgehenden, chemischen Trennungen, Hydrolyse oder Dialyse zwischen verschiedenen Eiweißen, Pepton, einfachen Thiolsäuren oder anderen SH-Gruppenträgern zu unterscheiden. Mit der oben erwähnten polarographischen Reaktion ist aber eine solche Unterscheidung möglich und hierin liegt ihr besonderer Wert in der Anwendung auf biologische Probleme.

Der Reaktionsverlauf ist nach R. Brdička, der Kobaltsalze als Katalysator verwendete, folgender: Die Festigkeit der Bindung S-H wird bei Gegenwart von Kobalt-Ionen durch die koordinative Bindung des Kobalt an den Schwefel gelockert, sodaß sich in ammoniakalischem Milieu der Wasserstoff an der Tropfkathode abscheiden kann. Diese katalytische Wasserstoffabscheidung zeigt sich auf den Stromspannungskurven als Stufen, die bei Eiweiß bei einem Potential von —1,4 und —1,6 Volt hervortreten. Bei Gegenwart von Cystein und anderen einfachen Thiolsäuren zeigt sich bei —1,8 Volt ein Strommaximum. In der Folge soll nun gezeigt werden, inwiefern die mit Eiweiß (Serumalbumin), Pepton, Hefeeiweiß und einfachen Thiolsäuren erhaltbaren Stromspannungskurven für diese Substanzen charakteristisch sind und daß sich in vielen Fällen die polarographische Mikromethode der Sulfhydrylgruppenbestimmung zur Untersuchung biologischer Substanzen eignet.

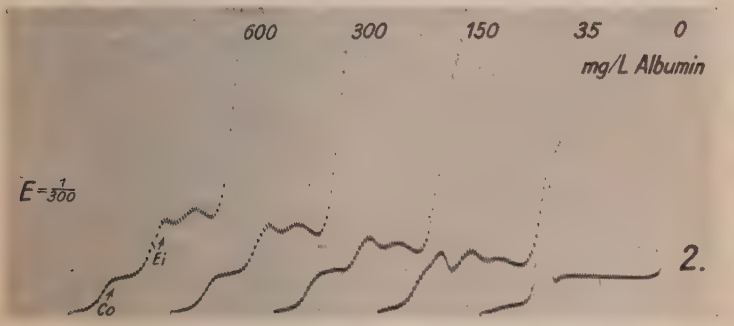
Diese Bestimmungsmethode kann mit Recht als mikrochemische bezeichnet werden, da z. B. Cystin noch in 3.10^{-7} molarer Lösung ein deutliches Maximum auf der Stromspannungskurve hervorruft. Da noch mit Mengen von 0,1 cm^3 Lösung polarographische Bestimmungen durchgeführt werden können, liegt die Erfassungsgrenze für Cystin in reinen Cystinlösungen bei 0,007 γ. Hierbei ist es gleichgültig, ob in der untersuchten Lösung Cystin oder Cystein vorliegt, da schon bei geringen negativen Potentialen das Cystin in der Umgebung der Tropfkathode zu Cystein reduziert wird. Letzteres ist dann als SH-Gruppenträger für die katalytische Reaktion verantwortlich. Pol. 1 zeigt Aufnahmen von Cystin in der zur Erzielung der Katalyse notwendigen Kobalt-Puffermischung ($CoCl_2$ 0,001 n, NH_4Cl 0,1 n, NH_3 0,1 n) in Konzentrationen von 10^{-6} m an. Pol. 1.

Die übliche Form einer mit Eiweiß erhaltenen Stromspannungskurve von einer Konzentration von 50 mg/L Albumin zeigt Pol. 2 an. Aber auch noch mit Konzentrationen von 15 mg/L Albumin lassen sich deutlich katalytische Effekte erzielen, sodaß noch 1,5 γ



Pol. 1.

erfaßt werden können. Bei größeren Eiweißkonzentrationen als 0,8 g/L strebt die Stufenhöhe der erhaltenen Eiweißstufen einem Grenzwert zu



Pol. 2.

Alle gezeigten Stromspannungskurven beginnen bei —0,8 Volt, sodaß die erste Stufe die Kobaltabscheidungsstufe ist und in ihrer Höhe den Kobaltgehalt der untersuchten Lösung anzeigt. Die weiteren beiden Stufen sind dann die „Eiweißstufen" (bezw. ein Strommaximum bei Cystin).

Die Säurehydrolyse läßt sich mit dem Polarographen verfolgen.

Zu Beginn der Säurehydrolyse zeigte die Albuminlösung die bekannten Eiweißstufen, zum Schluß der Säurehydrolyse dagegen das Cystinmaximum. Während der Säurehydrolyse zeigte die Stromspannungskurve des Hydrolysats verschiedene Übergänge zwischen der Eiweiß- und der Cystinkurve. Eine gleichzeitig mit der Säurehydrolyse durchgeführte Aminosäuretitration ergab die gleiche Zeit für die Dauer der Hydrolyse. Es ist also möglich, mit dem Polarographen das Ende einer Hydrolyse zu erkennen. Weit einfacher läßt sich die Bestimmung des Endpunktes der Hydrolyse durchführen, wenn die Katalyse mit den Salzen des dreiwertigen, komplexen Kobalts angewendet wird. Das dreiwertige Kobalt katalysiert zwar die polarographische Wasserstoffabscheidung aus Eiweißlösungen, gibt aber mit den einfachen Thiolsäuren wie Cystein keinen Effekt [3]. Das völlige Verschwinden der Eiweißstufen auf den Stromspannungskurven zeigt also in diesem Fall das Ende der Hydrolyse an.

Ferner wurde das Verhalten des Peptons geprüft. In geringeren Konzentrationen gibt das Pepton Stromspannungskurven, die denen des Eiweiß sehr ähnlich sind. In größeren Konzentrationen verwischen sich jedoch die durch Pepton hervorgerufenen Kurven.

Kasein zeigt im Polarographen keinen katalytischen Effekt. Es übt im Gegenteil auf die polarographischen Eiweißkurven einen unterdrückenden Einfluß aus. Diese unterdrückende Wirkung tritt auch in geringerem Maße beim Kaseinhydrolysat auf. Die Tatsache dieser hemmenden Wirkung ist nicht nur für die späteren Untersuchungen mit Milch wichtig, sondern zeigt auch, daß mit der polarographischen Methode in physiologischen Substanzen nicht die absolute Konzentration an Sulfhydryl- und Disulfidgruppen bestimmt wird, sondern die relative Aktivität dieser Gruppen.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten von Kasein führt bereits in physiologische Zusammenhänge. J. Sládek und M. Lipschütz [7] fanden, daß Hydrolysate von Leberextrakten die Bildung von Cystinstufen hemmen und konnten für diese hemmende Wirkung in erster Linie Arginin, Histidin, Tryptophan, β-Phenyl-β-Alanin und β-Phenyl-α-Alanin verantwortlich machen. Nach den Zusammenstellungen von O. Hammarsten [8] finden sich

[7] Collection of Cz. Chem. Commun. **6**, 487 (1934).

[8] Lehrbuch der physiologischen Chemie (Berlin 1926), S. 83.

diese fünf Aminosäuren im Kasein zu durchschnittlich 13% gegenüber 0,06% Cystin. Beim Serumalbumin beträgt dieses Verhältnis dagegen 12,8% gegenüber 2,5—4,2% Cystin. Das starke Überwiegen der hemmenden Aminosäuren im Kasein kann also eine Erklärung für das polarographische Verhalten von Kasein bieten.

Hefeeiweiß wurde ebenfalls im Polarographen auf sein Verhalten mit Hilfe der Kobaltkatalyse geprüft. Eine Aufschwemmung käuflicher Bäckerhefe gibt überhaupt keinen Effekt. Erst bei vorsichtiger Hydrolyse mit 2 n Salzsäure bei 40° C zeigt sich eine dem Eiweiß ähnliche Kurve. Nach vollkommener Säurehydrolyse mit 5 n Salzsäure und sechsstündigem Kochen am Rückflußkühler zeigte sich bei der polarographischen Aufnahme das Cystinmaximum.

Die Vermehrung einer gewöhnlichen Bäckerhefe während einer Gärung konnte im Polarographen quantitativ verfolgt werden, wenn die Hefelösungen nach Entnahme aus der Gärmischung und folgender Säurehydrolyse auf Grund ihrer Cystinstufenhöhen verglichen wurden. Die untere Erfassungsgrenze, die der von Albumin und Pepton entsprechen dürfte, ist in erster Linie von der Möglichkeit, kleinste Substanzmengen zu hydrolysieren, abhängig.

Die Untersuchung des Harns sollte in zwei Richtungen geführt werden. Erstens im Hinblick auf die Bestimmung von Eiweiß und Polypeptiden und zweitens im Hinblick auf die Bestimmung von Cystin, das sich nach großen Anstrengungen und bei Erkrankungen der Galle im Harn finden soll.

Für die Untersuchung auf Eiweiß wurde die Katalyse mit komplexen Kobalt-III-Salzen angewendet, da diese, wie schon oben erwähnt, mit Cystin keinen polarographischen Effekt geben. In 10- bis 50fachen Verdünnungen gibt der normale, menschliche Harn eine gut ausmeßbare Eiweißstufe. Pol. 3 zeigt solche Harnaufnahmen mit Kobalthexaminchlorid als Katalysator. Die Stufenhöhen dieser Aufnahmen im Vergleich mit Albumintestaufnahmen lassen auf einen hohen Polypeptidgehalt schließen. (Der Eiweißgehalt des normalen Harns soll nur 20 bis 80 mg/L betragen[9].) Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß die Qualität des Albumins und des Harneiweiß — auch bezüglich der Schwefelbindung und des Schwefelgehalts — verschieden sein kann.

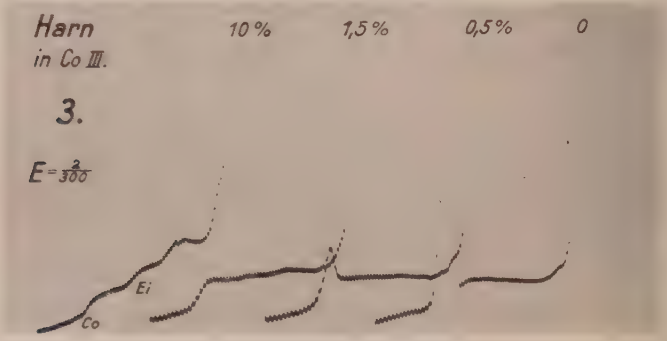
[9] H. MÖRNER, Beitr. zur Chem. Physiol. u. Pathol. 5, 524 (1904).

Hierauf wurden stark eiweißhaltige Harne von an Nephritis oder Nephrosklerose Erkrankten nach der polarographischen und nach einer klinischen Koagulationsmethode untersucht.

Die polarographische Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt:

Reagenzien: NH_3-Lösung 0,2 n.
NH_4Cl-Lösung 0,25 n.
Kobalthexaminchlorid-Lösung 0,01 n.

In ein 15 cm³ Becherglas werden 5 cm³ der NH_3-Lösung, 4 cm³ der NH_4Cl-Lösung und 1 cm³ der Kobalthexaminlösung pipettiert. Zu dieser Lösung werden 0,2 cm³ des zu untersuchenden Harns hinzugefügt und nach gutem Durchmischen die Lösung von —0,8 Volt an polarographiert. Die Empfindlichkeit des Galvanometers sollte dabei so eingestellt werden, daß die Höhe der



Pol. 3.

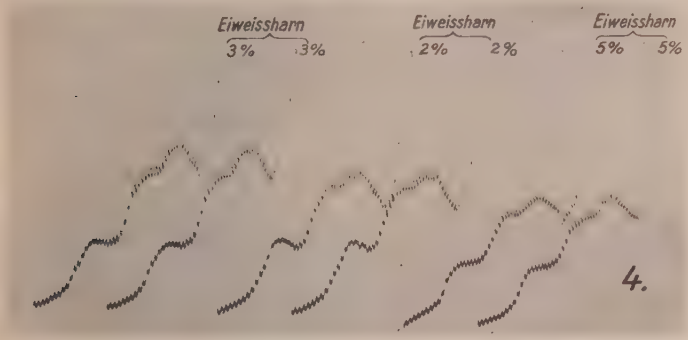
Kobaltstufe auf dem Polarogramm 10—20 mm beträgt. Eventuell muß die Menge des zugefügten Harns bis auf 0,5 cm³ vermehrt werden, was einem Gehalt der Lösung von 4,8% Harn entsprechen würde. Die Höhe der Eiweißstufe wird dann in der Weise bestimmt, daß von der Höhe des Kobaltsättigungsstromes aus bis zur Höhe der Eiweißstufe oder des Eiweißmaximums ausgemessen wird (siehe Pol. 4).

Die gefundene Höhe der Eiweißstufe wird dann mit der Stufenhöhe eines Harns verglichen, dessen Eiweißgehalt als Standard angenommen wurde.

Die nach der polarographischen Methode gefundenen Werte lagen um durchschnittlich 25% höher als die der gravimetrischen Koagulationsmethode. (Koaguliert durch Kochen nach Zugabe eines Essigsäure-Natriumacetatpuffers[10].) Sie konnten aber bis zu 100% höher sein. Das erklärt sich aus der Tatsache.

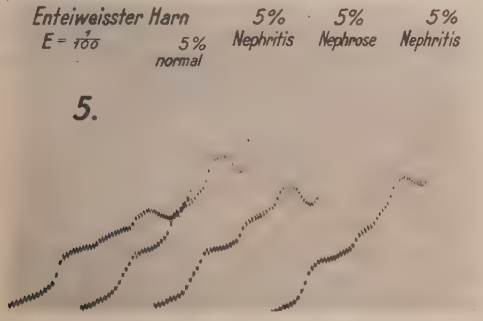
[10] J. Bang, Lehrbuch der Harnanalyse (Wiesbaden 1912).

daß die nach der angewendeten Koagulationsmethode enteiweißten Harne immer noch eine beträchtliche „Eiweißstufe" zeigten. Pol. 4 und 5 zeigen Aufnahmen von Eiweißharnen und enteiweißten Harnen. Die nach dem Enteiweißen verbleibende Stufe, die



Pol. 4.

viel höher ist als die im normalen Harn auftretende, muß auf eine vermehrte Ausscheidung von abgebautem Eiweiß, Polypeptiden, Oxyproteinen[11] usw. zurückgeführt werden. Die Frage, wie

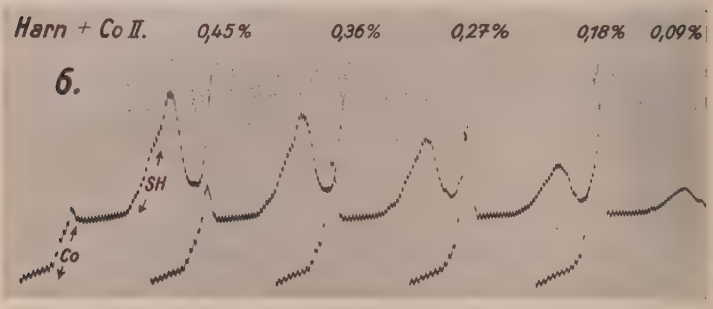


Pol. 5.

groß der Anteil des organisch gebundenen Schwefels im Harn an der Entstehung der hohen katalytischen „Eiweißstufe" ist, muß hier offen gelassen werden.

[11] O. FÜRTH, Biochem. Ztschr. **69**, 448 (1915).

Für die Untersuchung des Harns auf Cystin wurde die Katalyse mit Kobalt-II-Salzen angewendet. Die Anwesenheit von Eiweiß, Polypeptiden usw. im normalen Harn stört hierbei nicht, da der Harn für die Cystinbestimmung auf das 200- bis 1000fache verdünnt werden kann. Pol. 6 zeigt Aufnahmen desselben Harns in verschiedenen Verdünnungen. Die Höhe des Cystinmaximums schwankt bei verschiedenen Personen natürlich im selben Sinne wie die Dichte des Harns. Wurde der Harn auf weniger als auf das 100fache verdünnt, so konnten keine verwertbaren Aufnahmen erzielt werden.



Pol. 6.

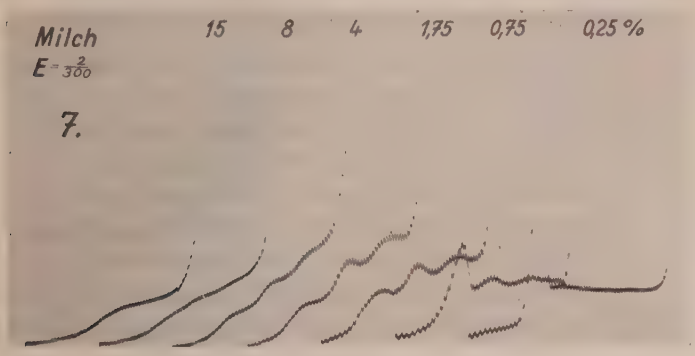
Die Untersuchung des Harns auf Cystin wird also in der Weise ausgeführt, daß 1 cm³ einer 0,01 n $CoCl_2$-Lösung, dann 4 cm³ einer 0,25 n NH_4Cl-Lösung und zuletzt 5 cm³ einer 0,2 n NH_3-Lösung in ein Becherglas pipettiert werden. Zu dieser Lösung werden 0,5 cm³ des auf das 10fache verdünnten Harns hinzugefügt. Die Ausmessung erfolgt in der gleichen Weise wie bei den Eiweißaufnahmen.

Eiweißharne müssen vor der Untersuchung auf Cystin enteiweißt werden. (Die Fällung mit Essigsäure eignet sich hierzu. Trichloressigsäure darf nicht angewendet werden, da sie selbst im Polarographen reduzierbar ist.)

Aufnahmen von einigen Eiweißharnen ergaben keinen erhöhten Cystingehalt. Mit Harnen von an Ikterus Erkrankten konnte eher eine geringere Höhe der katalytischen Stufe beobachtet werden. (Vergleiche hierzu den unterdrückenden Einfluß von Leberextrakten.)

Die Untersuchung von Milch konnte bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt werden, da die Anwesenheit von Kasein

die Eiweißstufen unterdrückt, wenn die Milch nicht auf das mehr als 50fache verdünnt wird. Pol. 7 zeigt Aufnahmen von Milch in der Kobalt-Pufferlösung in verschiedenen Konzentrationen. Pol. 7.



Pol. 7.

Den Herren Doz. Dr. K. Heller und Doz. Dr. R. Brdička erlaube ich mir auch hier für ihre freundliche Unterstützung zu danken.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen.

Von

Ludwig Kofler.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 1. Juni 1937.)

In der Mikrochemie war es lange Zeit üblich, mit Hilfe der Einbettungsmethode unter dem Mikroskop den größten und kleinsten Brechungsexponenten von Substanzen zu bestimmen. Nach der Höhe der Indizes wurden von einigen Autoren Tabellen zusammengestellt, die zur Identifizierung der einzelnen Substanzen dienen sollten. Adelheid Kofler[1] hat an zahlreichen Bei-

[1] L. u. A. Kofler, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Verlag E. Haim & Co., Wien und Leipzig 1936.

spielen aus der Literatur gezeigt, daß die wahren Werte für den größten und kleinsten Brechungsexponenten mit Hilfe der Einbettungsmethode nur an orientierten Lagen der Kristalle bestimmt werden können. Der Mikrochemiker, der keine eingehenden Fachkenntnisse in der Kristallkunde besitzt, kann die Lage der Kristalle nicht beurteilen und ist daher nicht imstande, einwandfrei den größten und kleinsten Brechungsindex zu bestimmen. Anstatt aber mit unzulänglichen Methoden nach dem größten und kleinsten Brechungsexponenten zu suchen, empfiehlt A. Kofler[1] an geeigneten Kristallen mit typischen, immer wiederkehrenden Lagen ohne Rücksicht auf die optische Orientierung einige kristalloptische Bestimmungen durchzuführen und die Brechungsexponenten zu ermitteln. Sie beschreibt die dabei anzuwendende Arbeitsweise und bemüht sich, die hiezu unerläßlichen Kenntnisse in möglichst einfacher Weise zu vermitteln. Diese Arbeitsweise hat sich im Institute auch in Kursen bewährt, erfordert aber für die exakte Durchführung und Beurteilung einige Übung und ein gewisses Mindestmaß an kristalloptischen Kenntnissen.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen, über die hier erstmalig berichtet werden soll, erfordert keine Vorkenntnisse und läßt sich mühelos erlernen. Man versetzt das mikroskopische Präparat der zu prüfenden Substanz mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekanntem Brechungsexponenten, schmilzt unter dem Mikroskop und vergleicht den Brechungsexponenten der Schmelze mit dem der Glassplitter. Erforderlich ist das Vorhandensein einer Mikroschmelzpunkteinrichtung, einer Reihe von Glaspulvern mit verschiedenen Brechungsexponenten und eines Lichtfilters.

Es kann jeder Heiztisch verwendet werden, der es gestattet, unter dem Mikroskop zwischen Deckglas und Objektträger genaue Schmelzpunktbestimmungen durchzuführen. Wir verwenden im Institute die von L. Kofler und H. Hilbck[2] und von L. Kofler[3] beschriebenen, vom Universitätsmechaniker Schenach in Innsbruck hergestellten Apparate.

Eine Skala von Glaspulvern mit verschiedenen Brechungsexpo-

[2] Mikrochemie **9**, 38 (1931).
[3] Mikrochemie **15**, 242 (1934).

nenten wurde vor mehreren Jahren von G. Linck und E. Koehler[4] zusammengestellt und kann vom Rheinischen Mineralienkontor Dr. F. Krantz in Bonn bezogen werden. Sie sollte dazu dienen, die bei der Einbettungsmethode verwendeten Flüssigkeiten annähernd auf ihren Brechungsexponenten zu prüfen, wenn kein Refraktometer zur Verfügung steht. Die Skala besteht aus 16 Glaspulvern mit Brechungsexponenten, die zwischen 1,4339 und 1,8052 liegen, so daß eine Glassorte von der anderen sich um durchschnittlich 0,02 unterscheidet.

Der Vergleich des Brechungsexponenten der Schmelze mit dem des Glaspulvers erfolgt mit Hilfe der Becke'schen Linie in gleicher Weise wie bei der üblichen Einbettungsmethode[1]. Man kann bei Tageslicht oder künstlichem Licht arbeiten. Dabei ist jedoch die Dispersion für die exakte Bestimmung häufig so störend, daß es besser ist, monochromatisches Licht zu verwenden. Wir empfehlen ein Zeiss Ikon-Filter R 10 (Helles Rotfilter), das nur für Orange und Rot durchlässig ist. Praktisch die gleichen Werte erhält man bei Verwendung des Lifa-Lichtfilters Nr. 200 c. Das Filter kann man auf dem Blauscheibenhalter des Mikroskopes anbringen oder vor den Spiegel des Mikroskopes stellen.

Die bekannte Tatsache, daß der Brechungsexponent der Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur abnimmt, während der Brechungsindex des Glases sich kaum merklich ändert, ist für unsere Methode von ganz besonderem Vorteil. Es ist dadurch möglich, bei den meisten Substanzen eine Temperatur zu finden, bei der das Glaspulver unsichtbar wird, bei der die Schmelze also genau dem Brechungsexponenten eines bestimmten Glases der Skala entspricht.

Im folgenden sind als Beispiele die Werte einiger bekannter Substanzen zusammengestellt. Die angegebenen Temperaturen, z. B. 66—68° beim Novatophan bedeuten, daß die Glassplitter unter 66° niedriger brechend sind als die Schmelze, daß sie bei 66° eben noch wahrnehmbar sind, dann verschwinden, bei 68° von neuem auftauchen und bei dieser Temperatur und darüber einen höheren Brechungsexponenten als die Schmelze zeigen. Es ist leichter, die Glassplitter beim Verschwinden bis zur Grenze der

[4] Chemie d. Erde 4 (1930).

Sichtbarkeit zu verfolgen, als sie dann nach dem Unsichtbarwerden beim Wiedererscheinen möglichst bald aufzufinden. Will man daher das Temperaturintervall möglichst einengen, so empfiehlt es sich, den unteren Wert beim Ansteigen der Temperatur und den oberen beim Sinken derselben festzustellen.

	Fp	Index des Glaspulvers	Temperaturbereich
Menthol	42°	1,4339	86—89°
Phenacetin	135°	1,4881	176—180°
Mannit	165°	1,4881	164—165°
Salizylsäure	157°	1,5163	165—166°
Saccharin	228°	1,5163	254—255°
Hippursäure	187°	1,5163	182—184°
Pyramidon	107°	1,5400	119—122°
Anaesthesin	90.5°	1,5400	125—126°
Zimtsäure	133.5°	1,5400	180—182°
m-Nitrophenol	96°	1,5400	149—154°
Pyrogallol	133.5°	1,5625	129—131°
Antipyrin	111.5°	1,5625	115.5—119°
Naphthalin	80.5°	1,5827	98—99°
Vanillin	82°	1,5827	74—75°
Jodantipyrin	160°	1,6034	149—152.5°
β-Naphthol	121°	1,6034	131—139°
Novatophan	59°	1,6477	66—68°

Bei vereinzelten Substanzen gelingt es, mit zwei benachbarten Gläsern der Skala Gleichheit der Brechungsexponenten zu erzielen. Das Antipyrin zeigt bei ungefähr 117° den Brechungsindex 1,5625 und bei 175° 1,5400. Daraus berechnet sich der durchschnittliche Temperaturkoeffizient pro 1° mit 0,00039. Es ergibt sich, daß bei unserer Methode in diesem Falle die bei Brechungsexponentenbestimmungen bekannte Genauigkeit erreicht ist. Im Schrifttum[1] ist angegeben, daß Unterschiede der Lichtbrechung von ± 0,001 noch erkennbar sind. Nach obiger Zusammenstellung ist das Glas mit dem Index 1,5625 in der Antipyrinschmelze ungefähr im Bereich von 116° bis 118° unsichtbar und wird unmittelbar unter und über dieser Temperatur wieder sichtbar. Beim

Steigen oder Fallen der Temperatur verändert sich innerhalb dieses Bereiches der Brechungsexponent der Schmelze um ungefähr 0,001.

Bei einzelnen Substanzen muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß der Brechungsexponent der Schmelze zwischen den Werten zweier in der Skala aufeinanderfolgender Glaspulver liegt. Dieser Fall tritt dann ein, wenn sich die Substanz infolge sehr großer Flüchtigkeit oder infolge Zersetzlichkeit nicht so weit über den Schmelzpunkt erhitzen läßt, daß ihr Index auf den der niedrigeren Glassorte sinkt und wenn sich außerdem die Schmelze nicht so weit unterkühlen läßt, daß sie ohne zu erstarren, den Brechungsexponenten der höheren Glassorte erreicht. Aus diesen Gründen mußten wir uns mit der Feststellung begnügen, daß der Brechungsexponent der Schmelze der Anissäure zwischen 1,5163 und 1,4645, der des Veronals zwischen 1,4645 und 1,4339 und der des Dials zwischen 1,4881 und 1,4645 liegt. Die einzige Substanz, die wir bisher außerhalb der Skala der Glaspulver fanden, war die Bernsteinsäure mit einem Brechungsexponenten unter 1,4339.

Es ergibt sich also, daß unter 21 wahllos herausgegriffenen, unzersetzt schmelzenden Substanzen bei 17 ein ganz genauer Brechungsexponent bestimmt werden konnte, während wir uns bei 4 mit einer weitgehenden Einengung desselben begnügen mußten.

Durch die angegebene Arbeitsweise lassen sich zwei wichtige physikalische Konstanten, der Schmelzpunkt und der Brechungsexponent der Schmelze bei bestimmter Temperatur ermitteln. Die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop erfordert, wie an anderer Stelle ausgeführt wurde, weniger Zeit als eine Makrobestimmung, liefert aber in der Regel mehr Anhaltspunkte zur Charakterisierung einer Substanz als die bloße Makrobestimmung[1,5]. Wenn man nun gleichzeitig die hier beschriebene Bestimmung des Brechungsexponenten durchführt, so wird sich zweifellos häufig damit allein eine Substanz mit absoluter Sicherheit und sehr viel einfacher identifizieren lassen als dies durch andere Methoden möglich ist. Über spezielle Anwendungsgebiete soll später berichtet werden.

---

[5] L. Kofler u. W. Dernbach, Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **269**, 104 (1931).

Zusammenfassung.

Auf dem Mikroschmelzpunktapparat läßt sich durch Beimengung von Glaspulvern mit bekannten Brechungsexponenten an die Mikroschmelzpunktbestimmung in einfacher Weise eine Bestimmung des Brechungsexponenten der Schmelze einer Substanz anschließen und dadurch eine weitere, für die physikalische Charakterisierung wertvolle Konstante gewinnen.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.

Mikroofen.

Von

Fritz Pavelka.

Aus dem chem. Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack A.-G., Wien.

(Eingelangt am 29. April 1937.)

Zur Einhaltung einer bestimmten Temperatur wird im mikrochemischen Laboratorium in verschiedenster Form die Maßnahme getroffen, einen Wärmeüberträger aus Metall zu verwenden, dessen Temperatur gemessen und bei Verwendung eines gut wärmeleitfähigen Materials (Kupfer oder billiger und praktisch ebensogut Aluminium) innerhalb des Wärmeüberträgers als konstant angesehen werden kann.

Nachfolgend sei ein einfacher Mikroofen beschrieben, welcher durch Hinzufügung eines neuen Prinzipes umfassenderer Verwendung und mannigfacher Abänderung fähig ist.

Durch unsymmetrische Anordnung des Heizelementes und Unterteilung des Wärmeüberträgers in mehrere Elemente, welche durch Zwischenlagen verschieden dicken, aus einem im Wesen schlecht wärmeleitenden Materials (Asbest, Glimmer) bestehen, ist man in der Lage, ein Temperaturgefälle herzustellen, dessen Stufen durch die Dimensionierung der Zwischenlagen beliebig gewählt werden können.

Als Beispiel sei eine Form angeführt, wie sie in dem hiesigen Laboratorium bei den mikrochemischen Arbeiten seit einigen Jahren in Verwendung steht.

Der Wärmeüberträger ist ein Aluminiumblock, der bei a durchschnitten wurde. Teil 1 trägt eine Öffnung 2 von 30 mm Weite zur Aufnahme des elektrischen Heizkörpers 3, der aus einem Tonzylin-

der besteht, welcher mit einer Spirale aus Cekasdraht umwickelt ist, die so bemessen ist, daß die Leistungsaufnahme 150 W beträgt.

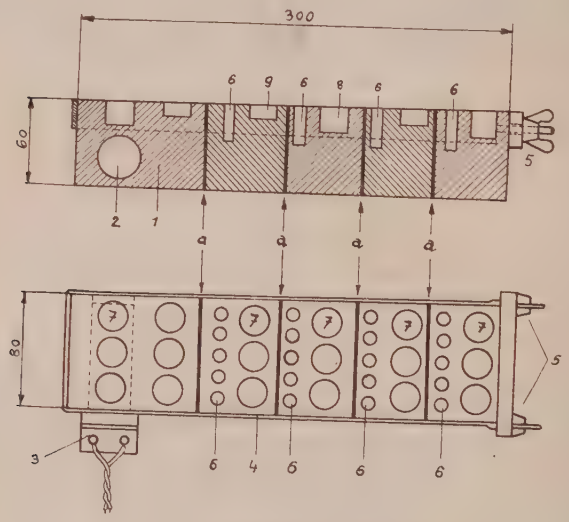


Abb. 1.

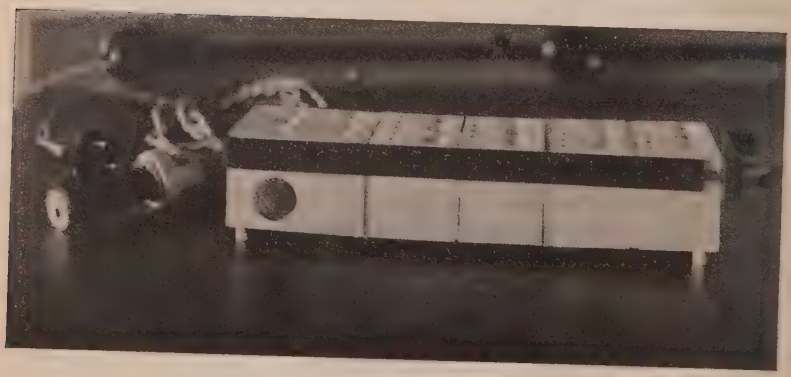


Abb. 2.

Bei a sind Asbestplatten empirisch ermittelter Stärke beigelegt, welche den Temperaturabfall von einem Teil zum anderen in passender Weise regeln.

Die fünf Teile des Ofens werden durch einen Eisenrahmen 4 mit der Spannvorrichtung 5 zusammengehalten.

Im ersten Teil befinden sich nur Bohrungen 7, die zur Aufnahme von Mikrotiegeln zugepaßt sind, und zwar die Hälfte für die hohe 8 und die Hälfte für die niedere Form 9.

In den vier weiteren Teilen befinden sich je fünf Bohrungen 6, die für die üblichen 5-mm-Mikroeprouvetten passen, daneben drei Bohrungen für Mikrotiegel, wieder 1 bis 2 in jedem Teil für die hohe, der Rest für die niedere Form bestimmt.

Für die Temperaturverteilung wurden, den praktischen Erfordernissen Rechnung tragend, folgende Stufen gewählt:

Bei den angegebenen Dimensionen und der Heizleistung von 150 W ist der Teil 1, der den Heizkörper trägt, auf 300 bis 320° C erhitzt.

Die Zwischenlagen a wurden in unserem Fall so gewählt (die beiden linken je 3 mm, die beiden rechten je 6 mm), daß die weiteren vier Teile auf 180° bis 190° C, 110° bis 120° C, 80° bis 90° C und 40° bis 50° C erwärmt werden. Dies gestattet bei der Durchführung mikrochemischer Reaktionen das Reaktionsgut entweder gelinde zu erwärmen (Teil 5) oder fast zum Sieden zu erhitzen (Teil 4). Auf Teil 4 wird auch eingedampft und, wenn nötig, auf Teil 3 getrocknet. Teil 2 dient zum Abtreiben schwerer flüchtiger organischer Lösungsmittel, während im Teil 1 organische Substanz zerstört wird.

Diese Einteilung ist typisch auf die Bedürfnisse unseres Laboratoriums zugeschnitten. Unter Anwendung dieses Prinzipes ist man aber imstande, den eigenen Bedürfnissen durch entsprechende Wahl der Ofenteile, beziehungsweise durch entsprechende Dimensionierung der Zwischenlagen sich jene Temperaturstufen zu schaffen, die man benötigt.

So z. B. hat sich dieses Prinzip auch zur Durchführung von Vulkanisierproben über einen größeren Temperaturbereich zwecks Feststellung der günstigsten Vulkanisiertemperatur von Gummimischungen bewährt.

Das beigefügte Lichtbild zeigt den erstbeschriebenen Ofen mit herausgezogenem Heizelement. Der Ofen wird in der Weise verwendet, daß er morgens angeheizt wird, so daß er zu Beginn der

Laboratoriumsarbeiten bereits im Temperaturgleichgewicht ist, zu dessen Erreichung er ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden benötigt.

Während des ganzen Tages steigt dann die Temperatur nur noch ganz wenig, zirka um 5° bis 10° an.

Die oben angeführten Temperaturgrenzen, die 5° bis 20° umfassen, sind für die in Frage stehende Verwendung mehr als ausreichend.

Mit vorliegender Beschreibung wollen wir nicht die feststehende Type eines Laboratoriumsgerätes geschaffen haben, sondern diese Zeilen vielmehr als Anregung betrachten. Man wird durch Ausnützung der Variationsmöglichkeiten des oben geschilderten Prinzipes sich Geräte schaffen können, die den jeweiligen spezifischen Bedürfnissen weitestgehend angepaßt sind.

Über eine kleine Verbesserung an Filterröhrchen mit Glasfritte.

Von

Fritz Canal

(Mailand).

(Eingelangt am 30. März 1937.)

H. Lieb und A. Soltys beschrieben auf S. 298 der „Molisch-Festschrift" eine zum D. R. G. M. angemeldete Verbesserung der Filterröhrchen nach Pregl. Ich habe mir schon vor Jahren alle Glasfilterröhrchen mit rein zylindrisch gebauten Wänden so abgeändert, daß ich durch vorsichtiges Erweichen vor der Gebläseflamme knapp ober der Glasfritte eine kleine Verengung erzeugte, sodaß die aufgeschwemmte Asbestschicht gut festhält. Solche Röhrchen habe ich zu meiner Zufriedenheit für sehr viele Halogen- und auch Phosphor-Bestimmungen und für andere Filtrationen benützt. Die geringe Verengung läßt auch dünne Asbestschichten gut anliegen, was mir ein Vorteil gegenüber einer Erweiterung ober der Glasfritte zu sein scheint, weil in diesem Falle nur eine dickere Schicht, welche die Kröpfung ausfüllt, gut anliegen wird.

Über eine zweckmässige Form der Mikrobüretten.

Von

A. Friedrich

(Wien).

(Eingelangt am 3. Mai 1937.)

In der Herstellung von Mikrobüretten ist man von der ursprünglichen Form mit Schlauchstück, Quetschhahn oder Glaskugel fast ganz abgekommen und zu Büretten mit Glashahn übergegangen, welche ein wesentlich bequemeres und sicheres Arbeiten ermöglichen, außerdem auch im Preis nicht wesentlich höher kommen. Büretten mit schräg gestelltem Hahn werden im allgemeinen bevorzugt, da bei eventuellem Nachsickern der Maßlösung durch eine Rille im Schmiermittel des Hahnes die Flüssigkeit die Ausflußöffnung nicht erreichen kann. Praktisch läßt sich aber kaum entscheiden, ob die Schrägstellung des Hahnes tatsächlich ein Vorteil ist oder nicht.

Durch die Einführung von Büretten mit Standgefäß und automatischer Nullpunktseinstellung ist eine neue Form geschaffen worden, da sich die Ausflußkapillare jetzt nicht mehr unterhalb der Bürette, sondern seitlich parallel davon befindet, somit bajonettförmig an die Meßröhre der Bürette anschließt. Wie bei allen Büretten hat man jedoch auch hier den Hahn oberhalb der Ausflußspitze belassen.

Die Anordnung des Hahnes auf der Bürette ist jedoch praktisch nicht belanglos. Für Titrationen, welche in der Kälte durchgeführt werden, ist es zwar gleichgültig, ob Hahn, Ausflußspitze und Meßbereich in einer Geraden liegen, bei Titrationen von siedend heißen Lösungen dagegen, wie sie z. B. in der Neutralisationsanalyse regelmäßig angewendet werden, ist dies jedoch nicht der Fall. Der Nachteil dieser Anordnung sei nachstehend kurz begründet:

1. Der Experimentator hält in der linken Hand den Hahn der Bürette, mit der rechten das Titrationsgefäß, in welches die Ausflußkapillare eintaucht. Durch den aufsteigenden Wasserdampf werden die Finger der linken Hand ununterbrochen der Hitzewirkung der Dämpfe ausgesetzt, was, abgesehen von der Unannehmlichkeit, die Feinregulierung des Hahnes behindert. Letzteres muß

jedoch unbedingt gewährleistet sein, um die exakte Entnahme von 0.01 cm^3 zu ermöglichen. Die Entnahme erfolgt bekanntlich in der Weise, daß man, auf die Skala der Bürette blickend, genau 0.01 cm^3 abläßt und dann die an der Spitze ausgetretene Flüssigkeit durch Eintauchen in die Titrationslösung abnimmt.

2. Der aufsteigende Wasserdampf kondensiert sich am Hahn, dieser wird erwärmt, das Hahnfett wird weicher, sickert durch, der

Abb. 1.

Hahn wird schwerer regulierbar oder bleibt bei leisem Druck auf die Spindel überhaupt stecken.

3. Werden fortlaufend Titrationen nacheinander durchgeführt, wie z. B. bei Serien von Kjeldalbestimmungen, so kann sich durch die ständige Einwirkung des Wasserdampfes die Temperatur der Bürette ändern, womit die genaue Volumsmessung in Frage gestellt ist. (In dieser Hinsicht werden überhaupt sehr häufig Fehler begangen; z. B. Aufstellung einer Bunsenflamme in unmittelbarer Nähe einer Bürette, zu nahes Heranrücken mit der Lichtquelle oder gar Bestrahlung durch das Sonnenlicht.)

Um diese Schwierigkeiten zu verhindern, verwenden wir jetzt Büretten in der Form, wie sie in der Abbildung wiedergegeben ist: Der Hahn sitzt einige Zentimeter unterhalb der Bürettenskala, jedoch noch auf der gleichen Röhre (erhöhte Bruchsicherheit). Das schmale Abflußrohr des Hahnes bildet einen rechten Winkel, geht 10 bis 15 cm in fast horizontaler Lage nach vorne, um schließlich, sich nach abwärts biegend, in die senkrecht stehende Ausflußkapillare überzugehen. Diese Bajonettform des Ausflußrohres, verbunden mit seitlicher Trennung vom Hahn, ermöglicht die bequeme Durchführung jeder Titration und schützt die Bürette vor Temperaturänderungen durch aufsteigende Dämpfe.

Die Verwendung von Büretten mit Schellbachstreifen ist bequem und vorteilhaft; diese haben aber den Nachteil, daß sie aus gewöhnlichem Glase hergestellt werden. Wir verwenden seit zwei Jahren nur mehr Büretten aus Jenaer-Geräteglas mit Ringteilung (0,02 cm^3), Ableselupe und 10 cm^3 Fassungsvermögen; in der Abbildung [1] ist eine solche Bürette [2] wiedergegeben.

Nach unseren Erfahrungen ist es die beste Mikrobürette, welche wir bisher verwendet haben. Sie hat unter anderen auch den Vorteil, daß die Maßlösungen nach längerem Stehen in der Bürette nicht durch frische Lösungen ersetzt werden müssen; zum Schutz gegen Abdunstung werden kleine Reagensgläser über die Mündung gestülpt. Bei Verwendung von zwei Vorratsgefäßen aus Jenaer Geräteglas, von welchen ein größeres (5 Liter) das eigentliche Vorratsgefäß darstellt, während ein zweites, kleineres (0.5 bis 1 Liter) für den ständigen Gebrauch verwendet wird, kann auch das Nachfüllen der Büretten direkt aus dem kleinen Vorratsgefäß in die trichterförmige Erweiterung der Bürette erfolgen, wodurch eine weitere Fehlerquelle (Nachfüllen mit Pipetten) vermieden wird.

[1] Aus Raumersparnis wurde in der Abbildung die Bürette tiefer gesetzt; sie soll mit der Ausflußspitze 10 cm über der Tischplatte stehen.

[2] Die Büretten werden von der Firma Paul Haack in Wien hergestellt.

Ein Universal-Mikroexsikkator.[1]

Von

Paul Röscheisen und Paul Brettner.

Aus dem mikroanalytischen Laboratorium der Fa. C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof und dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.

(Eingelangt am 21. Mai 1937.)

Zur Vorbehandlung schwer zu trocknender und hygroskopischer Substanzen für die quantitative organische Mikroanalyse wurden schon verschiedene Trockenapparate geschaffen. Die bekanntesten und gebräuchlichsten sind wohl der Mikroexsikkator nach Pregl[2] und der Hochvakuum-Mikroexsikkator nach J. Unterzaucher[3]. Während der Mikroexsikkator nach Pregl nur mehr für Substanzen Verwendung findet, die verhältnismäßig leicht zu trocknen sind, lassen sich mit dem Hochvakuum-Exsikkator nach Unterzaucher sogar äußerst hygroskopische trocknen.

Der nachstehend beschriebene Universal-Mikroexsikkator stellt einen neuen Trockenapparat dar, der die wesentlichen Vorteile der oben genannten Exsikkatoren in sich vereinigt. Wie die Abbildung zeigt, wurde von der bekannten Trockenpistole abgegangen. Einerseits wird dadurch dem Exsikkator eine Form gegeben, die immer und bei jeder Manipulation das Schiffchen mit Substanz in einer gleichmäßigen horizontalen und vertikalen Lage hält, andererseits aber wird ermöglicht, den Entlüftungshahn als Fortsatz am Trockenmittelbehälter anzubringen, durch den beim Lüften des Exsikkators nie andere als trockene Luft an die Substanz gelangen kann. Die dritte wesentliche Neuerung stellt der Exsikkator-Einsatz dar, der nicht mehr in einem Trockenschrank, sondern wie der Mikroexsikkator nach Pregl in einem viel leichter konstant zu haltenden Trockenblock erhitzt wird. Die neuartige Fixierung

[1] Pat. u. Gebr.-M. angem.

[2] Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse 1936, Seite 65.

[3] Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse 1936, Seite 68.

des Schweinchens im Exsikkator-Rohr erlaubt es, dieses so eng zu halten, daß es bequem in die große Bohrung des PREGL'schen Trockenblockes gelegt werden kann. Das Schweinchen ist im Exsikkator so fixiert, daß das Blättchen (a), das am Ende des Schweinchens angebracht ist, in die flache Stelle (b) des Exsikkator-Rohres paßt, dadurch läßt sich der mit langem Schaft versehene Schweinchenschliffstopfen leicht heraus und hinein drehen, ohne daß das Schweinchen der Drehbewegung folgen kann. Durch die verengte, an der Mündung aber wieder erweiterte Verlängerung (c) des Schliffkernes am Exsikkator-Einsatz ist dem Schweinchen beim Einschieben ins Rohr eine Führung gegeben, die außerdem eine Berührung des Schweinchens mit Schliffett unmöglich macht. Der am Exsikkator-Rohr angebrachte Hochvakuumhahn erlaubt es, wie

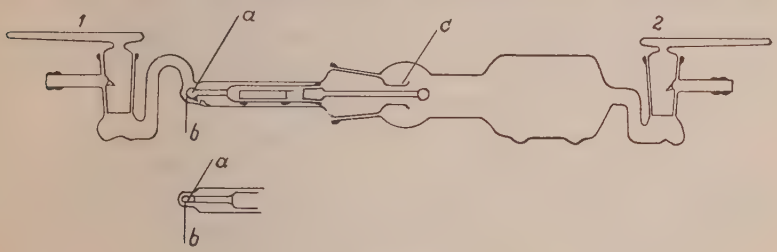


Abb. 1.

beim PREGL-Mikroexsikkator, während der Erhitzung eine, mit einer Waschflasche gut kontrollierbare Luft- oder Stickstoffmenge durchzusaugen, um den bei feuchten Substanzen entstehenden Lösungsmitteldampf mit getrockneter Luft oder getrocknetem Stickstoff zu vertreiben. Soll im Hochvakuum getrocknet werden, dann wird dieser Hahn geschlossen. Eine Luftdurchlässigkeit wurde bei diesen Hochvakuumhähnen noch nicht festgestellt. Die Handhabung des Universal-Mikroexsikkators gestaltet sich nun in folgender einfachen Weise:

Ist der Exsikkator mit Trockenmittel gefüllt, wobei man in den meisten Fällen mit feinem Chlorcalcium das Auslangen findet und sind die beiden Hähne und der Schliff am Exsikkator-Einsatz gefettet, so legt man ihn in die Trockenapparatur. Diese besteht aus dem schon genannten Trockenblock, einem diesen vorgebauten Auflagebänkchen, einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und

einem am Lufteintritt angeschlossenen Trockenrohr, mit dem gleichen Trockenmittel wie im Exsikkator. Am Hahn 1 wird die Waschflasche mit Trockenrohr, am Hahn 2 die Saugpumpe angeschlossen. Nun nimmt man das Schweinchen aus dem Exsikkator und wägt die Substanz ein. Die Einwaage geschieht in der bekannten Weise: man nimmt den Nullpunkt der Waage, wägt zuerst das Schweinchen mit Schiffchen leer und dann mit der zu analysierenden Substanz. Hierauf führt man das Schweinchen in das Exsikkator-Rohr ein, bis das am Schweinchen angeschmolzene Blättchen (a) in die flache Stelle des Exsikkator-Rohres (b) zu sitzen kommt, das sich durch vorsichtiges Drehen des letzteren leicht bewerkstelligen läßt. Jetzt wird der Schweinchenstopfen gelöst, der Exsikkator verschlossen und am Hahn 2 das Saugen begonnen. Bei der Trocknung im Hochvakuum wird der Hahn 1 geschlossen, beim Luftdurchsaugen jedoch reguliert man die Geschwindigkeit des Gasstromes durch langsames Öffnen des Hahnes 1, das durch Einkerbung am Hahnkücken erleichtert wird.

Soll die Substanz nach einer Trocknung gewogen werden, so schließt man den Hahn 2 und wartet bis durch den Hahn 1 der Exsikkator völlig gelüftet ist. Hierauf öffnet man den Exsikkator, verschließt sofort das Schweinchen durch vorsichtiges Festdrehen des Schliffstopfens und bringt es zur Auskühlung an die Waage, während man den Exsikkator in der Trockenapparatur belassen kann. Das Anfassen des Schweinchens geschieht immer am Stopfenschaft, bezw. am Schweinchenende mit trockenen Fingern oder mit Rehleder. Die Auskühlung des Schweinchens dauert in der Regel 10—15 Minuten. Bei der Wägung ist, wie oben schon erwähnt, stets der Nullpunkt der Waage zu berücksichtigen. Das Nachtrocknen der Substanz wird so lange fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist.

Die praktische Formgebung des Exsikkators verleiht auch dem Nichtgeübten eine große Sicherheit in der Handhabung. Vorteilhaft ist ferner der Umstand, daß während des Trocknens jede Veränderung einer Substanz durch einfaches Abheben des Oberteils des Trockenblocks beobachtet werden kann. Ebenso wird eine unliebsame Temperaturerhöhung des Analysenzimmers, die ein üblicher Trockenschrank immer hervorruft, vermieden.

Der Exsikkator kommt besonders dann zu statten, wenn viele

Trocknungen von Substanzen vorzunehmen sind, weil ohne Schwierigkeit mit mehreren Exsikkatoren gearbeitet werden kann. Zu diesem Zweck ließen wir uns einen Trockenblock mit drei Bohrungen anfertigen, der die Möglichkeit gibt, mit drei Exsikkatoren gleichzeitig zu arbeiten.

Im mikroanalytischen Laboratorium der Fa. C. F. Boehringer u. Söhne in Mannheim-Waldhof wird seit langer Zeit mit mehreren solchen Apparaten gearbeitet, die sich für die Mikroanalyse, sowie für die Halbmikroanalyse glänzend bewährt haben.

Dieser Universal-Mikroexsikkator und auch der oben erwähnte Trockenblock mit drei Bohrungen ist zu beziehen bei der Fa. Gebr. Buddeberg, Laboratoriumsgeräte, Mannheim A 3.5.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE.

Paris.

(Eingelangt am 31. Mai 1937.)

Zur Kennzeichnung von Nachweisreaktionen.

Die von der *Union Internationale de Chimie* eingesetzte „Kommission für neue Reagenzien", die sich mit der Herausgabe einer kritisch gesichteten Zusammenstellung der vorhandenen Daten über die Empfindlichkeit und Eindeutigkeit (Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration) für die verschiedenen Nachweise beschäftigt, hat während ihrer Tagung in Paris (Mai 1937) beschlossen, zwischen spezifischen und selektiven Reaktionen (Reagenzien) zu unterscheiden und empfiehlt diese differenzierenden Bezeichnungen zur allgemeinen Anwendung. Es sollen künftig solche Reaktionen (Reagenzien), die unter bestimmten Versuchsbedingungen für einen Bestandteil ganz eindeutig sind, als spezifisch bezeichnet werden, dagegen solche Reaktionen (Reagenzien) als selektiv, mit denen sich nur eine engere Auswahl treffen läßt, weil sie für einige (wenige) Bestandteile charakteristisch sind. Dementsprechend gibt es mehr oder weniger selektive Reaktionen (Reagenzien); anderseits ist eine Reaktion (Reagenz) entweder spezifisch oder nicht spezifisch.

W. Böttger (Leipzig), F. Feigl (Wien), A. S. Komarovsky (Odessa), C. J. Van Nieuwenburg (Delft), N. Strafford (Manchester).

THE MICROCHEMICAL SOCIETY.

Annual Report 1936.

One of the difficulties confronting a society of this kind, which has its membership spread over a great area, is that of holding general meetings which all of the members can attend. This difficulty has been met by the *Microchemical Society* in two ways; (1) by the fostering of active local sections and (2) by the formation of groups devoted to microchemistry within the framework of other national scientific societies.

Local sections have been established or are in the process of establishment

at New York, Boston, Chicago, San Francisco, and Washington, D. C. The typical activities of such a local section are described in the attached report of the *New York-New Jersey Section*. This Section has shown that the apparent difficulty of obtaining enough speakers, or of meeting the costs of such speakers, can be met by holding so-called "discussion evenings", in which some topic is outlined by several speakers from within the membership and then the subject is given over to general discussion by the members. It has been observed that meetings of this type, permitting a free exchange of ideas and experiences, are very popular with the membership of the *New York-New Jersey Section*.

In the field of national societies, the activities of the *Microchemical Society* are exemplified by its initiating and sponsoring the establishment of a *Microchemical Section* in the *American Chemical Society*. Through the facilities of the *Microchemical Society*, programs for the national meetings of the *American Chemical Society* have been assembled, which were instrumental in stimulating the interest in microchemistry. It may be mentioned in this connection that the *Analytical Edition* of *Industrial and Engineering Chemistry* (journal) has established a separate division devoted exclusively to microchemical papers. This action followed a symposium on microchemistry given by the *New York Section* of the *American Chemical Society* and attended by the national officers of the latter. Impressed by the interest displayed at this symposium, the *Board of Directors* of the *American Chemical Society* decided to inaugurate the above mentioned innovation in the *Analytical Edition*. The *Microchemical Society* has supplied suggestions for the division *Microchemistry* of the *Analytical Edition*, and will continue to give any desired assistance through its officers and members.

The *Microchemical Section* has also endeavored to answer numerous requests for information concerning courses in microanalysis and chemical microscopy by collecting such information in the form of answers to a questionaire sent to colleges and universities which are known to give such courses. In this way it is hoped to aid those who are interested in receiving a training in these subjects.

The *Microchemical Society* has served as a medium for bringing together people having a mutual interest in certain phases of microchemistry. The Secretary's office acts as a clearing house for such interchange of interests.

The fact that microchemical methods despite their known advantages are not regarded in some quarters as sufficiently well-founded to replace standard procedures as official methods of analysis, is receiving the attention of the Society. A Committee on Standard Methods is being formed which will take up the matter of official methods with organizations such as the *American Society* for *Testing Materials* in an attempt to have microchemical methods given recognition in the practice of official testing or standards work.

New York, February 25, 1937.

A. A. Benedetti-Pichler, Frank Schneider.

ACTIVITIES OF THE NEW YORK-NEW JERSEY SECTION OF THE MICROCHEMICAL SOCIETY DURING THE YEAR 1936.

January 30. Discussion evening devoted to the problem of sampling.

February 20. Dr. Alsoph Corwin, Johns Hopkins University, and Mr. J. E. Studerer of Soderer Kohlbusch, Inc., on "The Quest of the Elusive Gamma Design and Construction of Microchemical Balances".

March 19. Discussion evening devoted to the problem of weighing.

April 3. Mr. Thomas A. Wright, Lucius Pitkin, Inc., on "The Spectroscope and What we can Expect from It".

As officers for 1936–37 were elected: Dr. Beverly L. Clarke, Bell Telephone Laboratories, Chairman, Dr. G. L. Royer, Calco Chemical Company, Vice-Chairman, Mr. James T. Bryant, Washington Square College, Secretary-Treasurer.

November 5. Business meeting for the discussion of a group of proposed amendments to the Constitution and By-Laws. Dr. A. A. Benedetti-Pichler, Washington Square College, N. Y. U., showed a motion picture "Microchemistry in Graz".

December 11. The Section joined the *New York Section* of the *American Chemical Society* in the Symposium on Microchemistry reported in Mikrochemie **21**, 298 (1937).

New York, January 20, 1937.

Beverly L. Clarke, James T. Bryant.

BERICHT ÜBER DIE 93. TAGUNG DER AMERICAN CHEMICAL SOCIETY IN CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA.

Für die Abhaltung der Frühjahrstagung 1937 der amerikanischen chemischen Gesellschaft stellte die University of North Carolina in Chapel Hill ihre Hörsäle, Gesellschaftsräume, Speisesäle und Wohnräume zur Verfügung. Die nahe gelegene Duke University wetteiferte mit der University of North Carolina, um den aus allen Teilen des Landes gekommenen Gästen einen angenehmen Aufenthalt zu bieten. Die herzliche Gastlichkeit im Verein mit der Pracht des südlichen Frühlings wird von den Teilnehmern der Tagung kaum vergessen werden.

Die Microchemical Section tagte am Nachmittag des 14. April unter dem Vorsitz von Dr. Frank Schneider (Dr. W. R. Kirner, Sekretär).

Winkelmessungen an den Umrissen mikroskopischer Kristalle zur Erkennung von Substanzen. A. C. Shead, University of Oklahoma. Der Ausdruck „Profilwinkel" wird für jene Winkel vorgeschlagen, die an wesentlich zweidimensional ausgebildeten Kristallen beobachtet werden. Die Profilwinkel sind natürlich einfache Funktionen der Flächenwinkel und eine geometrische Beweisführung zeigt, daß häufig die Angabe eines einzigen Profilwinkels zur Charaktersierung einer Substanz genügt. Unter der Voraussetzung, daß die Kristalle derart plattenförmig ausgebildet sind, daß sie unter dem Einfluß der Schwerkraft eine bestimmte Lage auf dem Objektträger einnehmen, können die Messungen der

Profilwinkel mit hoher Präzision reproduziert werden. Die Messung der Profilwinkel wurde benutzt, um die von TH. G. WORMLEY in 1867 als Gelseminsäure abgebildeten Kristalle als Kristalle des Alkaloides Gelsemin zu identifizieren.

Prüfung der Stabilität der Schießbaumwolle, E. BERL, G. ROEFF und C. H. CARPENTER, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh. Mengen von 5 bis 50 mg des zu untersuchenden Explosivstoffes werden in ein geschlossenes System eingeführt, das eine mühelose und schnelle Bestimmung des im System herrschenden Gasdruckes in beliebigen Zeiträumen auszuführen gestattet. Die Beobachtung und Aufzeichnung des mit der Zersetzung parallel gehenden Anstieges des Gasdruckes führt zur Aufstellung der Zersetzungskurve. Die Methode ist allgemein anwendbar.

Qualitative Analyse der Alkaligruppe nach dem Milligrammverfahren. A. A. BENEDETTI-PICHLER und JAMES T. BRYANT, Washington Square College, New York University. Es wurde der Versuch gemacht, das Trennungsverfahren von A. A. NOYES und BRAY für die Analyse der Alkaligruppe unter Zugrundelegung einer festen Probe von 1 mg Gewicht auf einen Mikromaßstab zu übertragen. Der geringe Bedarf an Reagenzien gestattet die Trennung des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums von Natrium und Lithium mit Platinchlorwasserstoffsäure vorzunehmen. Dies ergibt den Vorteil, daß einfaches Erhitzen des Niederschlages und des Eindampfrückstandes des Filtrates die entsprechenden Alkalichloride zu gewinnen erlaubt. Die Trennung der beiden Untergruppen erfolgt nach den von NOYES und BRAY benutzten Prinzipien. Die von F. EMICH hierzu eingeführten Silber-Gold-Tripelchloride werden als Bestätigungsreaktionen für Rubidium und Cäsium benutzt; das Lithium wird als Zink-Uranylacetat nachgewiesen.

Ein Arbeitsverfahren für die qualitative Analyse von festen Proben von 1 Mikrogramm Gewicht. A. A. BENEDETTI-PICHLER, Washington Square College, New York University. Mehr oder minder einfache chemische Versuche mit Substanzmengen von 1 Mikrogramm und weniger sind von verschiedenen Autoren beschrieben worden. Der Zweck dieser Untersuchung war die Auffindung eines Arbeitsverfahrens für die Ausführung eines systematischen Analysenganges mit derart kleinen Mengen. Es hat sich gezeigt, daß die Möglichkeit besteht, die Arbeitsweise mit dem Zentrifugierröhrchen als Mikrogrammverfahren auszubilden und die Arbeitsweise des Milligrammverfahrens wesentlich unverändert auf den tausendfach kleineren Maßstab zu übertragen. Das Zentrifugierröhrchen wurde zu einer „Zentrifugierkapillare" von 0.5 mm innerer Weite, 2 mm Länge und 0.5 cmm Inhalt verkleinert. Die Bildung von Niederschlägen ist unter schwacher Vergrößerung und bei geeigneter Beleuchtung leicht erkennbar und die Niederschläge können mit Hilfe einer Handzentrifuge in der Spitze des Röhrchens gesammelt werden. Der schwarze Sulfidniederschlag von 0.01 μg Wismut ist nach dem Zentrifugieren noch mit freiem Auge wahrnehmbar.

Wenn die im üblichen Analysengang für Kationen obwaltenden Verhältnisse beibehalten werden sollen, errechnet sich das größte, während einer Analyse

auftretende Lösungsvolumen für das Mikrogrammverfahren zu 0.2 cmm; Reagenzien müssen in Mengen von 0,001 bis 0,05 cmm zugesetzt werden. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen wurde schließlich in der von ROBERT CHAMBERS benutzten Mikroinjektionsvorrichtung das geeignete Instrument für die Übertragung derart kleiner Flüssigkeitsmengen gefunden. Da ein Messen der Flüssigkeitsvolumina in den fein zugespitzten Injektionskapillaren nicht möglich ist, werden die Flüssigkeitströpfchen in kalibrierten Kapillaren mit dem Okularmikrometer ausgemessen. Die Injektionskapillaren werden auch zum Abheben der Lösungen von den zentrifugierten Niederschlägen benutzt.

Zur Verhinderung der Verdunstung der kleinen Lösungsmengen werden alle Operationen in einer feuchten Kammer vorgenommen. Die feuchte Kammer wird auf einem mechanisch verstellbaren Objekttisch befestigt und die Operationen werden bei Verwendung von 20- bis 100facher Vergrößerung unter dem Mikroskop ausgeführt. Die Injektionspipette wird mit Hilfe eines Manipulators mechanisch betätigt. Das Arbeiten in der feuchten Kammer bedingt Reinheit aller verwendeten Apparate. Fingerabdrücke an der Außenseite von Zentrifugierkapillaren etc., verwandeln sich in der feuchten Kammer in ein dichtes Muster kleiner Tröpfchen, das die mikroskopische Beobachtung des Kapillareninhaltes unmöglich macht.

Bezüglich einfacher Bestätigungsreaktionen wird schließlich darauf hingewiesen, daß Tröpfchen von 4 μ Durchmesser mit Hilfe der mikrurgischen Technik leicht abgemessen werden können. Derartige Tröpfchen haben ein Volumen von ungefähr 10^{-8} cmm und sollten gestatten, eine Erfassungsgrenze von wenigstens 10^{-11} mg (10^{-14} g) für die meisten chemischen Nachweise zu erreichen.

Die Aufstellung mikrochemischer Waagen. W. R. KIRNER, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh. Das mikrochemische Laboratorium des Carnegie Institutes befindet sich in einem Gebäude, in dem mechanische Materialprüfungen vorgenommen werden. Außerhalb befindet sich ein mit Schlacken aufgefüllter Hof, der als Parkplatz dient. Unter dem Einfluß starker Vibrationen und der mechanischen Korrosion durch harte Staubteilchen wurden die Schneiden mikrochemischer Waagen in kurzer Zeit unbrauchbar. Dieser Übelstand wurde durch vibrationsfreie Aufstellung der Waagen und hermetischen Abschluß des Waageraumes vollständig behoben. Die Waagen befinden sich nun in einem Glasverschlag, dem filtrierte Luft mit einem leichten Überdruck gegenüber dem Außenraum zugeführt wird. Eine handregulierte elektrische Heizvorrichtung sorgt für konstante Temperatur in dem Verschlag; die Feuchtigkeit wird durch Verdampfen von Wasser oberhalb 50% erhalten, um die störenden Einflüsse von elektrischen Ladungen an Glasapparaten zu vermeiden. Zur Beleuchtung sind elektrische Glühbirnen oberhalb der Waagen angebracht; unterhalb der Glühbirnen befinden sich zur Absorption der Wärmestrahlung mit Wasser gefüllte Glasschalen.

Die Waagen sind auf Glasplatten montiert, die anscheinend in den Oberteil einer polierten Holzkassette eingelassen sind. In Wirklichkeit befindet sich in jeder der vier Ecken der Kassette je ein Tetraeder, das aus vier soliden Gummi-

bällen („Handballs" erhältlich in Sportgeschäften) aufgebaut ist. Die Gummibälle tragen eine Bleiplatte von 30 kg Gewicht, auf die eine Lage Schwammkautschuk (sponge rubber) gelegt ist. Eine zweite Bleiplatte, von gleicher Größe wie die erste, ruht auf der Kautschukplatte, dann folgt eine dünne Lage Filz, auf der endlich die oben erwähnte Glasplatte liegt. Der Filz berührt das Holz der oberen Öffnung der Kassette, um dem System eine Stabilität gegen seitliche Vibrationen, ausgelöst durch das Öffnen und Schließen der Türen des Waagegehäuses etc. zu verleihen. Diese Art der vibrationsfreien Aufstellung befriedigt alle Anforderungen und ist gleichzeitig durchaus unauffällig.

Wägefehler in mikrochemischer Analyse. ALSOPH H. CORWIN, Johns Hopkins University, Baltimore. Im Laufe der letzten Jahre wurde eine gründliche Untersuchung der Vor- und Nachteile der Konstruktion der meisten der im Handel erhältlichen mikrochemischen Waagen durchgeführt. Eine Verbesserung der bisherigen Leistungsfähigkeit läßt sich nur bei Modellen erwarten, bei denen die Schneiden mit Backen und Schrauben im Balken angebracht sind. Aber auch in diesem Falle ist die Wahl der Ausdehnungskoeffizienten der Konstruktionsmaterialien ausschlaggebend. Der Temperaturkoeffizient der Empfindlichkeit ist durch eine Veränderung des Abstandes zwischen Schneide und Schwerpunkt des Balkens infolge ungleichmäßiger Ausdehnung der Konstruktionsmaterialien bedingt. Bei ungünstiger Wahl der Ausdehnungskoeffizienten von Balken, Backen, Schrauben und Schneiden können extreme Temperaturen eine ständige Änderung der Justierung bewirken. Es konnte ferner gezeigt werden, daß auch der Temperaturkoeffizient der Nullpunktslage durch die ungleiche Ausdehnung der Konstruktionsteile des Balkens hervorgerufen wird. Die Deformation der belasteten Schneiden im Zusammenhang mit der Funktion des Arretierungsmechanismus verursacht Wägefehler, für deren Messung und Demonstration Wege gefunden wurden.

Bezüglich des Arbeitens mit mikrochemischen Waagen wurde gefunden, daß es unbedingt nötig ist, die Hände vom Gehäuse fern zu halten. Alle Apparate sollen mit speziellen langen Zangen gehandhabt werden. Zum Zwecke des Temperaturausgleiches sollte es möglich sein, die Deckenplatte des Gehäuses zu öffnen, was die Entfernung erwärmter Luft beschleunigen würde. Bezüglich der Verwendung radioaktiver Präparate im Gehäuse zur Verhinderung der Ansammlung elektrischer Ladungen wird darauf hingewiesen, daß nur ein Präparat mit kräftiger β-Strahlung eine hinreichende Ionisation der Luft bewirkt. Die Verwendung verbrauchter Emanationsröhrchen, die in Krankenhäusern abfallen, wird empfohlen.

Der mittlere Fehler der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. FRANCIS W. POWER, Fordham University, New York. Proben von reiner Benzoesäure und reinem Ephedrinhydrochlorid wurden von zehn verschiedenen erfahrenen Mikroanalytikern analysiert. Die relativen mittleren Fehler errechneten sich als $3{,}6‰$ für Kohlenstoff und $24‰$ für Wasserstoff. Eine zweite Berechnung wurde auf die Resultate von 66 Analysen von verschiedenen reinen Substanzen und ausgeführt von drei Analytikern basiert. Die relativen mitt-

leren Fehler wurden zu 4.4‰ für Kohlenstoff und zu 26‰ für Wasserstoff gefunden. Vorausgesetzt, daß es sich um organische Verbindungen von durchschnittlichem Kohlenstoffgehalt und Wasserstoffgehalt handelt, sollten demnach Analysen, deren Kohlenstoffresultat um mehr als 8‰, oder deren Wasserstoffresultat um mehr als 50‰ von der Theorie oder von einem gut begründeten Wert abweichen, nur mit Vorbehalt verwertet werden.

In der **Abteilung für chemischen Unterricht** (Vormittagsitzung am 14. April) sprachen C. J. Engelder der University of Pittsburgh und A. R. Middleton und D. W. Pearce der Purdue University über Unterrichtserfahrungen mit Halbmikromethoden. Der Berichterstatter gewann den Eindruck, daß die Überlegenheit der Halbmikromethoden für die Ausbildung von Studenten der Medizin, Biologie und Ingenieurswissenschaften in qualitativer Analyse von der Versammlung als selbstverständliche Tatsache hingenommen wurde. Für Studenten mit Chemie als Nebenfach erscheint es unwesentlich, ob sie die Vertrautheit mit chemischen Erscheinungen an Experimenten mit größeren oder kleineren Mengen erwerben. Halbmikromethoden ermöglichen es, jedem Studenten einen vollständigen Satz von Reagenzien auf den Arbeitstisch zu geben, ein Umstand, der ungestörte individuelle Arbeit begünstigt. Die Verwendung der Zentrifuge an Stelle der üblichen Filtriermethoden begünstigt ebenfalls einen schnelleren und reinlicheren Verlauf der Operationen. Die Übelstände, die beim Gebrauch der gebrechlichen Handzentrifugen auftreten, wurden durch die Ausbildung geeigneter elektrischer Zentrifugen überwunden. Die Bestätigungsproben werden meist als Tupfelreaktionen ausgeführt, doch wird der Gebrauch organischer Spezialreagenzien nicht empfohlen, da der oft komplizierte Reaktionsmechanismus eine einfache Erklärung nicht zuläßt. Außerdem erwachsen im Schülerpraktikum Schwierigkeiten aus der überaus großen Empfindlichkeit mancher organischer Reagenzien sowie aus der oft ungenügenden Kenntnis der Beeinflussung der Reaktionen durch die Gegenwart störender Stoffe.

A. A. Benedetti-Pichler, New York.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI.

Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Chemisches Institut der medizinischen Fakultät der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the **American Chemical Society.** The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ROBERT T. ARMSTRONG 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. MASON, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. NICHOLS, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Washington Square College, Department of Chemistry.

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate. *Micro-Qualitative Analysis (semi-micro)* CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER, 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:

BALTIMORE, MARYLAND.

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:

AMES, IOWA.

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MACNEVIN, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. CUTTER, 10 hours, 1 term, daytime and evenings; graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ROBERT K. FOX, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ED. F. DEGERING, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. MIDDLETON and D. W. PEARCE, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, ED. F. DEGERING, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. SANDELL, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. LAUER, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

PACIFIC COAST:

BERKELEY, CALIFORNIA.

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

LOS ANGELES, CALIFORNIA.

University of California at Los Angeles, Department of Chemistry.

Microchemistry (inorganic microanalysis), A. A. BENEDETTI-PICHLER, hours to be arranged, extension, Summer Session 1937.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

It is understood that courses on chemical microscopy or microanalysis are given in the following institutions, but no official information has been received:

Alabama Polytechnic Institute
Carnegie Institute of Technology
Columbia University, College of Physicians and Surgeons
Duke University
Pennsylvania State College
University of Buffalo
University of Chicago
University of Illinois
University of Maryland
University of Pittsburgh
University of Virginia
University of Wisconsin

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. J., or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Flußsäure, Kieselsäure und deren Metallsalze. Von Oberreg.-Rat Dr. OSCAR KAUSCH. 438 S. 8°, 6 Abb. und 18 Tab. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. (= Enkes Bibliothek f. Chemie u. Technik, Bd. 24.) Preis geh. RM 30.—, geb. RM 32.—.

In diesem 438 Seiten starken Werk sucht der Verfasser eine Gesamtübersicht über die Eigenschaften, Herstellung und Verwendung des Fluors und seiner Verbindungen zu geben. Das in Büchern, Zeitschriften und Patenten verstreut liegende umfangreiche Material über dieses Gebiet ist hier gesammelt, gesichtet und in knappster aber erschöpfender Weise zusammengefaßt. Jeder, dem eine bestimmte einschlägige Frage vorliegt, hat an der Hand dieses Buches die Möglichkeit die Antwort hierauf zu finden und kann dann, wenn die kurzen Hinweise nicht genügen, die Original-Mitteilungen in der betreffenden Fachliteratur nachschlagen. Das sehr reichhaltige Literatur-, Patent-, Namen- und Sachverzeichnis gibt hiezu den nötigen Aufschluß.

Durch scharfe systematische Einteilung des Stoffes wurde eine weitgehende Übersicht über dieses umfangreiche Gebiet erreicht. Da viele Verbindungen des Fluors eine erhebliche technische und allgemein praktische Bedeutung erlangt haben, so nehmen die Angaben über den Verwendungszweck der einzelnen Verbindungen einen breiten Raum ein. Hingegen sind die mehr in berichtender als in beschreibender Art zusammengefaßten analytischen Angaben sehr kurz gehalten.

Das vorliegende Werk stellt mit Aufwendung großer Arbeit und Mühe und besonderer Gründlichkeit zusammengestellt einen zuverlässigen Führer und ein wertvolles Nachschlagewerk für ein Teilgebiet der Chemie dar.

J. RICHLING, Wien.

Technik des wissenschaftlichen Arbeitens. Eine Anleitung, besonders für Studierende, mit ausführlichem Schriftenverzeichnis. Von JOHANN ERICH HEYDE. 5., verb. u. stark vermehrte Aufl. VIII, 221 S. 8°. Verlag Juncker und Dünnhaupt, Berlin. 1935. Preis geh. RM 2.85.

Die neue Auflage des bekannten Buches liegt nun in einer stark erweiterten Fassung vor. Wie schon der Titel sagt, verspricht es, ersprießliche Winke für die mehr äußeren Arbeitsverfahren und der zweckmäßigen Arbeitsweise zu geben. Es handelt sich hier nicht um eine Theorie von den Methoden der Erkenntnisermittlung, noch um eine solche der Erkenntnisvermittlung, sondern um die praktische Verwirklichung geeigneter Maßnahmen im Dienste an der Wissenschaft. Aus dem reichen Inhalt, der besonders, was das Material des hochinteressanten Anhangs betrifft, nur kurz erwähnt werden kann, seien einige Themen ausgewählt. Eingehend beschäftigt sich das

Buch mit Fragen der Arbeitstechnik, Gedächtnisschulung, mit den Arbeitsmitteln, Ordnung und Ordnungsmitteln. Wesen und Gebrauch der Kartei und des Zettelkatalogs werden ausführlich behandelt, auch ist hier die Besprechung des interessanten Vorschlags und Versuchs einer Dezimalklassifikation zu erwähnen. Besonders lesenswert ist der Abschnitt über die schriftliche Arbeit, die Ausführungen über Vorbesinnung, Stoffbeschaffung, Stoffbewältigung mit den Kapiteln über Lesemerkzeichen, Auszüge, Quellen sowie das Kapitel über den Stil. Von großem Nutzen und sehr bekannt waren bisher stets die Abschnitte über Schriftarten, Schriftgrade, Druckberichtigungen, Korrekturabzüge u. dgl. Das ausführliche Schrifttumsverzeichnis, das den Band abschließt, sowie der Anhang über Arbeitsgeräte machen das Buch besonders empfehlenswert.

V. Raschka, Wien.

Die Werbung auf dem Gebiete des Heilwesens. Von Otto W. Gaehtgens W. und W. Dickmann. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1936.

Mit der 17. Bekanntmachung des Werberates der Deutschen Wirtschaft über Werbung auf dem Gebiete des Heilwesens vom 14. Mai 1936, die in Nr. 111 des „Deutschen Reichsanzeigers" veröffentlicht wurde und der damit zusammenhängenden Polizeiverordnung für Preußen vom selben Datum und dem Erlaß des Reichs- und Preußischen Innenministers wurde auf dem Gebiet der Werbung für Heilmittel die bisherige Rechtszersplitterung beseitigt und ein einheitliches Recht proklamiert. Der vorliegende Leitfaden vermittelt allen, die sich beruflich mit den neuen Vorschriften befassen müssen, also den Beamten, den Werbungstreibenden und den Werbegestaltern, die Kenntnis der neuen Vorschriften und führt sie in die Grundgedanken der getroffenen Regelung ein. Den Ausführungen sind die Texte der Bekanntmachung, der Polizeiverordnungen und der Ministerialerlaß sowie eine Übersicht der nach dem Erlaß der Bekanntmachung des Werberates überholten Ländergesetze und -verordnungen sowie ein ausführliches und zweckmäßiges Sachregister angeschlossen. Besonders dieses erleichtert jedem ein rasches Zurechtfinden bei einzelnen in der Praxis auftauchenden Fragen.

V. Raschka, Wien.

Die Reagenzien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches. Von Herbert Harms. 6. Auflage. Selbstverlag des Deutschen Apothekervereins. Berlin 1928.

Das D. A.-B. 6 enthält in Anlage II eine Zusammenstellung der Reagenzien, die zur Untersuchung der Arzneimittel dienen und gemäß den verschiedenen Einführungsverordnungen zum D. A.-B. 6 vorrätig gehalten und in den Apothekenräumen aufbewahrt werden. Es führt 155 Reagenzien, davon 37 in mehreren Variationen und Konzentrationen an, sodaß jedem Apotheker die Verpflichtung erwächst, 205 Standgefäße für diesen Zweck bereitzustellen. Es war nun dem Verfasser eine lohnende Aufgabe, eine systematische Bearbeitung der Reagenzien und ihrer Verwendung vorzunehmen und Antwort zu geben auf Fragen theoretischen als auch höchst praktischen Interesses. An praktischen Ergebnissen zeitigte die mühevolle Arbeit die Herausarbeitung wichtiger Reagenzien nach dem Gesichtspunkt der häufigen Verwendung und der Mengenverhältnisse; die Zusammenstellung von rund 80 Reagenzien, Lösungs- und anderen Hilfs-

mitteln zur Untersuchung der Arzneimittel, soweit sie nicht in Anlage II des D. A.-B. 6 enthalten sind; den Vorschlag einer „*series reagentium*", entsprechend der *series medicaminum*; die Zusammenstellung entbehrlicher Reagenzien. Das Ziel in theoretischer Hinsicht war die Bewältigung der wissenschaftlichen und geschichtlichen Grundlagen des Arzneibuches. Der Kommentar ist in chemischer Hinsicht durchwegs so gehalten, daß auf das Verständnis der Reaktionen und ihren Mechanismus das Hauptgewicht gelegt wurde. Auch die Namensnennung vieler, die als unbekannte Soldaten der Wissenschaft bisher verschollen waren und nun als Autoren auch altbekannter Reaktionen zur allgemeinen Kenntnis gelangen, rechtfertigt das Buch durchwegs. Ein reiches Literaturverzeichnis, Autoren- und Sachregister geben dem Werk den letzten Schliff.

V. Raschka, Wien.

„Staub." Veröffentlichungen der Staubbekämpfungsstelle beim Verbande der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaften und Umschau über das Schrifttum. Heft 1. (April 1936). Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1936.

Das Büchlein ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil enthält Originalarbeiten, und zwar zwei Aufsätze von Dr. Ing. Faber und eine kurze Darstellung über Staubschutz und Staubschutzgeräte von Dr. Ing. Prockat.

Faber schreibt über „Staubbekämpfung in der Dachschieferindustrie, insbesondere in den Spalthäusern". Nach gründlicher Erörterung der Staubquellen in diesen Betrieben berichtet er über die Anwendung eines von ihm angegebenen Saugdrucksystems an den Arbeitsplätzen des Spaltes und über die Arbeitsplatzgestaltung des Zuschneiders. Es wird ferner ein Entwurf für eine Normalspalterei mitgeteilt, welcher geeignet erscheint, die Staubentwicklung und damit auch die Silikosis in diesen Betrieben wesentlich einzuschränken.

Die zweite Arbeit von Faber über „Staubteilchen unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze" enthält neben erschöpfenden Erörterungen der bisher angewandten Methoden eine kurze Beschreibung der Röntgeninterferenzmethode, welche auf Anregung von Faber im Laboratorium der C. H. F. Muller A.-G. zur Bestimmung der submikroskopischen Staubteilchen angewandt wurde. Mit Hilfe dieser kann nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Analyse des Staubes durchgeführt werden. Einige Röntgendiagramme und Abbildungen illustrieren die Erörterungen.

Die Ausführungen von Prockat orientieren in klarer Darstellung über den gegenwärtigen Stand des Staubschutzes und über die Staubschutzgeräte. Prockat macht aufmerksam auf die Unzulänglichkeiten der Meßtechnik, welche noch derzeit in der Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Geräte bestehen.

Der zweite Teil des Heftes ist als Umschau über das Schrifttum betitelt. Etwa 100 ausgezeichnete Referate berichten in mehr als 120 Seiten über Aufsätze, Bücher, Dissertationen, Patent- und Firmenschriften etc. Dieser Referatenteil ist ein wahres Spiegelbild der in- und ausländischen Fachliteratur und leistet dem Interessenten wertvolle Dienste.

Das vorliegende erste Heft verdient um so mehr größte Beachtung, da das

behandelte Problem — die Staubbekämpfung, bzw. Eindämmung der Lungenerkrankungen durch Staub — für die Gesundheit des Arbeiters sicher sehr bedeutend ist. D. Levendula, Wien.

Die Biochemie des Tabaks und der Tabakverarbeitung mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Qualitätsbestimmung; zugleich ein Beispiel der natürlichen Veränderungen und methodischen Untersuchung pflanzlicher Genuß-, Heil- und Futtermittel bei ihrer Gewinnung, Verarbeitung und Aufbewahrung. Von Hermann Brückner, XII, 446 S. 8°, 33 Textabb. Verlag Paul Parey, Berlin 1936. Preis gebunden RM 19.80.

H. Brückner, der Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums des weltbekannten Hauses Neuerburg, gibt in diesem Buche, das aus den literarischen und experimentellen Arbeiten des genannten Laboratoriums entstanden ist, eine dem heutigen Stande entsprechende zusammenfassende Darstellung der Biochemie des Tabaks. Mit glücklicher Hand hat Verf. Anordnung und Behandlung des Stoffes in jeder Beziehung so zu gestalten vermocht, daß sie als vorbildliches Beispiel für die Bearbeitung und Erforschung anderer Pflanzen und Pflanzenteile gelten kann.

Die einzelnen Abschnitte behandeln, in sich geschlossen, die Kohlehydrate (Zucker, Dextrin, Stärke, Hemizellulosen, Zellulose, Lignin), organischen Säuren, Säuregrad und Pufferung des Tabaks, die Farbstoffe, Gerbstoffe, ätherischen Öle und Harze und schließlich die Mineralstoffe. Jeder dieser Abschnitte vermittelt in anschaulicher Weise ein Bild von Vorkommen und Wandlungen der betreffenden Stoffe vom Keimling bis zum rauchfertigen Produkt und über deren Bedeutung für die Qualität des Tabaks. Durch die jedem Abschnitt vorangeschickten allgemeinen Bemerkungen, die in gedrängter Form den gegenwärtigen Stand der Forschung auf dem jeweiligen Gebiete wiedergeben, kommt das Buch auch dem mit biochemischen Fragen weniger Vertrauten entgegen. Die chemische Qualitätsbestimmung des Tabaks, der begreiflicherweise eine besondere Bedeutung zukommt, ist eingehend erörtert und behandelt und auf diesem Gebiete konnte der Verf. wertvolle Gesetzmäßigkeiten als natürliche Grundlagen herausarbeiten.

Daß die chemische Methodik zur Prüfung und Untersuchung des Tabaks, losgelöst von den übrigen Fragen, in einem besonderen Anhang behandelt wird, macht nicht nur die Darstellung der ganzen Biologie und Biochemie des Tabaks ungemein fließend und übersichtlich, sondern vereinfacht auch ganz wesentlich die Benutzung dieses methodischen Teiles. Mit großer Sorgfalt sind hier alle jene Methoden und Verfahren, hauptsächlich quantitative, die sich aus den Bedürfnissen der Praxis ergeben haben, zusammengestellt, wobei überall das Bestreben, gewissen Grundforderungen Rechnung zu tragen, zum Ausdruck kommt, wie Spezifität der einzelnen Verfahren, hinreichende Genauigkeit und Zeitökonomie; durch die Verwendung von Einwagen von nur 1 bis 2 g Tabak können die meisten Bestimmungen im Laufe eines Tages durchgeführt werden. Alle hier zusammengestellten, in der Praxis bewährten und erprobten Bestimmungsmethoden können mit Erfolg auch bei Untersuchung und Prüfung anderer Nutzpflanzen Anwendung finden. Durch die glückliche Anlage des Stoffes und die

Art seiner Verarbeitung kommt das Buch allen am Tabak interessierten Kreisen entgegen und erweist sich in gleicher Weise sowohl dem Wissenschaftler als auch dem Techniker wertvoll und nützlich.

J. KISSER, Wien.

Annual Review of Biochemistry. hg. von JAMES MURRAY LUCK. IX, 640 S. 8°. Verlag Annual Review of Biochemistry, Ltd., Stanford University P. O. California, U.S.A. Vol. V. 1936. Preis geb. $ 5.—.

Von dieser Reihe, die es sich zur Aufgabe gestellt hat, fortlaufend über die Fortschritte der Biochemie zu berichten, liegt nunmehr der fünfte Band vor. Feste Fachleute aus den verschiedensten Ländern, Spezialisten auf ihren Gebieten, kommen hier zu Wort und geben in knapper klarer Darstellung ein erschöpfendes Bild von dem heutigen Stand des so vielseitigen und weitausgreifenden Gebietes der Biochemie. Der vorliegende Band enthält 26 Beiträge und zwar: Biologische Oxydationen und Reduktionen (D. E. GREEN u. D. KEILIN, England). — Enzyme (J. H. QUASTEL, England). — Röntgenuntersuchungen über die Struktur biochemisch interessanter Verbindungen (O. L. SPONSLER u. W. H. DORE, U.S.A.). — Die Chemie der Kohlehydrate und der Glykoside (W. N. HAWORTH u. E. L. HIRST, England). — Die Chemie der azyklischen Bestandteile der natürlichen Fette und Öle (T. P. HILDITCH, England). — Die Chemie der Eiweißkörper und Aminosäuren (CL. RIMINGTON, Südafrika). — Chemie und Wandlungen der Schwefelverbindungen (VINCENT DU VIGNEAUD u. HELEN M. DYER, U.S.A.). — Chemie und Wandlungen der Phosphorverbindungen (R. ROBINSON, England). — Kohlehydrat-Stoffwechsel (J. L. CHAIKOFF, U.S.A.). — Fett-Stoffwechsel (EMILE F. TERROINE, Frankreich). — Wandlungen der Aminosäuren und verwandter Substanzen (H. A. KREBS, England). — Mineral-Stoffwechsel (E. B. HART u. C. A. ELVEHJEM, U.S.A.). — Klinische Anwendung der Biochemie (JOHN P. PETERS, CLARENCE L. ROBBINS u. PAUL B. LAVIETES, U.S.A.). — Die Hormone (EDWARD A. DOISY u. D. W. MACCORQUODALE, U.S.A.). — Die wasserlöslichen Vitamine (HANS v. EULER, Schweden). — Die fettlöslichen Vitamine (E. V. MCCOLLUM, U.S.A.). — Ernährung (ARTHUR H. SMITH, U.S.A.). — Leber und Galle (ANDREW C. IVY u. LATHAN A. CRANDALL, JR., U.S.A.). — Vergleichende Biochemie der Vertebraten und Invertebraten (E. KUTSCHER u. D. ACKERMANN, Deutschland). — Tierische Pigmente (JEAN ROCHE, Frankreich). — Kohlehydratstoffwechsel und organische Säuren in Pflanzen (mit Ausschluß der Bakterien und Pilze) (WILHELM RUHLAND u. JOHANNES WOLF, Deutschland). — Biochemie der Stickstoffverbindungen der grünen Pflanzen (GORDON T. NIGHTINGALE, Hawai). — Die Rolle gewisser Elemente (Bor, Kupfer, Zink, Mangan etc.) bei der Pflanzenernährung (F. MAZÉ, Frankreich). — Stoffwechsel der Bakterien (A. J. KLUYVER, Holland). — Mikrobiologie des Bodens (SELMAN A. WAKSMAN, U.S.A.). — Biochemie der Hefe (N. N. IWANOFF u. E. S. ZWETKOFF, U.S.S.R.). — Den Abschluß des Bandes bildet ein Autorenverzeichnis sämtlicher in den Beiträgen zitierter Autoren.

Für jeden Biologen, aber auch für jeden Chemiker, der sich mit Naturstoffen beschäftigt, stellt einige Bände das Werk dar, das die weitverstreute und überaus reichhaltige Literatur in gedrängter Form verarbeitet bringt und ihn auf dem Laufenden hält.

J. KISSER, Wien.

Kurzgeschichte der Chemie. Von Dr. Fritz Ferchl und Stud. Prof. Dr. A. Süssenguth. Herausgegeben durch die Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie. Mit 200 Abb. V, 217 S. 4° Verlag Nemayer, Mittenwald. 1936. Preis brosch. RM 12.—; geb. RM 15.—.

Der rastlos schaffende Chemiker der Gegenwart hat seinen Blick mehr auf die Zukunft als auf die Vergangenheit gerichtet. Dennoch ist es für die stetige Entwicklung der chemischen Wissenschaft notwendig, daß der Zusammenhang mit unseren Altvorderen nicht verloren geht. Die beiden Verfasser des vorliegenden Werkes, die als sachkundige Bearbeiter geschichtlicher Stoffe den Chemikern und Pharmazeuten wohl bekannt sind, behandeln darin in knapper und übersichtlicher Form die ganze geschichtliche Entwicklung der Chemie. Bei der Fülle der Tatsachen war es den Verfassern nur dadurch möglich, einen vollständigen Querschnitt durch die Gesamtentwicklung der Chemie zu geben, daß sie unter Verzicht auf jede Phrase eine straffe und wirklichkeitsnahe Denkweise anwendeten. Mit der zusammenhängenden Darstellung ist eine reiche Anzahl von vorzüglichen Bildern lose verknüpft, die vor allem die zum Studium der Stoffe notwendigen Geräte und Arbeitsstätten des Chemikers zeigen und dem Werke sehr zum Schmucke gereichen.

Das vorliegende Buch bietet insbesondere dem Chemikernachwuchs befruchtende Anregungen und Belehrungen; dem Leser werden die großen Schwierigkeiten, mit denen die alten Chemiker zu kämpfen hatten, vor Augen geführt. Für diejenigen aber, die sich mit dem Gegenstand näher befassen wollen, wird die Angabe des einschlägigen Schrifttums sehr erwünscht sein, das vielleicht noch durch Hinweise besonders auf die älteren Quellen bereichert werden könnte. Ein ausführliches Verzeichnis der Abbildungen, der Namen und des Inhaltes erleichtert die Benützung des Buches als Nachschlagewerk. Es wäre zu wünschen, daß dieses Buch, welches auch in Bezug auf Druck und Ausstattung ganz ausgezeichnet ist, in Kreisen der Chemiker und Pharmazeuten warme Aufnahme findet.

J. Richling, Wien.

Kurze Anleitung zur Maßanalyse für Studierende der Medizin und Apotheker. Von Dr. W. Paul. VI, 121 S. 8°. Verlag R. Schoetz, Berlin. 1936. Preis RM 4.50.

Das Buch ist sowohl für die Studierenden der Pharmazie bestimmt als auch für Apotheker, die sich mit der Wertbestimmung offizineller Arzneimittel auf maßanalytischem Wege befassen. Der Inhalt des 120 Seiten starken Buches wird in 5 Teile gegliedert, denen eine kurze, allgemeine Einführung vorausgeht, in der die wichtigsten Begriffe der Normallösung, Faktoren und Indikatoren erklärt werden. Bei der Behandlung der maßanalytischen Methoden selbst geht der Verfasser so vor, daß er in jedem Teil zuerst einen theoretischen Überblick gibt und dann für die praktische Durchführung genaue Arbeitsvorschriften bringt.

Im ersten Teil werden Acidimetrie und Alkalimetrie behandelt und die Titrationsmethoden für anorganische und organische Säuren, Karbonate und Quecksilberpräparate angegeben. In diesem Teile wird auch die Gehaltsbestimmung von offizinellen Ölen und Balsamen gebracht.

Der zweite Teil enthält die, für den im Beruf stehenden Apotheker wichtigsten Gehaltsbestimmungen der Alkaloide.

Ausführlich und übersichtlich bringt der Verfasser im dritten Teil die oxydimetrischen Methoden mit den Unterteilungen in Jodometrie, Manganometrie und Cerimetrie. Für viele Substanzen, Präparate und offizinelle Arzneimittel sind alle auf oxydimetrischem Wege möglichen Analysenmethoden angegeben.

Die Fällungsanalyse wird im vierten Teil gebracht, wo außer den Halogenbestimmungen nach MOHR und VOLHARD, auch die Arbeitsmethoden für die zu bestimmenden Bestandteile in Protargol, Bismutum oxyjodogallicum, Bromural, oleum sinapis etc. angegeben sind. Den Abschluß des Buches bildet das Kapitel über die Bestimmung von ätherischen Ölen.

Die gute Übersicht, die kurze, aber trotzdem sehr klare theoretische Darstellung sowie die Angabe von genauen Arbeitsvorschriften machen das Buch auch für die Studierenden der Pharmazie in Österreich sehr empfehlenswert.

H. MOSER, Wien.

Industriegasbrenner und zugehörige Einrichtungen. Von Dipl.-Ing. ERICH SACHS. Mit 126 Abb. im Text. 132 S. 8°. Knapp, Halle, 1936 (= Kohle, Koks, Teer. Bd. 35) Preis RM 8.60; geb. RM 9.80.

Einleitend definiert der Verfasser zunächst den Begriff der „Feuerung", der in der Praxis nicht immer richtig aufgefaßt wird. Nach einem historischen Rückblick wird eine Systematik der Feuerungstechnik gebracht und daranschließend der Begriff Brennstoffe und Verbrennung behandelt. In einem weiteren Abschnitt ist die Entstehung der Gase und die Einteilung technischer Gasarten dargestellt. Hierauf folgen theoretische Grundlagen der Gasverbrennung, sowie der Hinweis und die rechnerische Darstellung des Einflusses von Gasdruck und Dichte eines Gases auf die durch eine Düse strömende Menge, was wieder in der Praxis oft nicht genügend beachtet wird. Hierauf folgt die Beschreibung ausgeführter Nieder- und Hochdruckgasbrenner, im Prinzip und die Bemerkung über deren Sonderheiten. Sehr lehrreich sind weiters die eingefügten Wärmebilanzen und Verdampfungsversuchsergebnisse von mehreren Gasbrennern, doch muß in diesem Falle darauf verwiesen werden, daß diese Ergebnisse auch von der verwendeten Ofenbauart abhängig sind. Auf diese Tatsache muß bei Beurteilung des Brenners ganz besonders geachtet werden, was mir im vorliegenden Buch leider nicht vermerkt erscheint. Dagegen ist die Form der Behandlung der Oberflächenverbrennung und der sog. Steinstrahlöfen sowie die Zusammenhänge beider Verbrennungsverfahren als sehr glücklich zu bezeichnen. Schließlich wurde noch der Tauchgasbrenner, der unter irgendeiner Flüssigkeit arbeiten kann, beschrieben und der große Vorteil, den er für besondere chemische Verfahren bietet, dargestellt. Zum Schluß werden noch Gasdruckregler und Gasmengenmeßeinrichtungen beschrieben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das gesamte Gebiet der Gasverbrennung sehr erschöpfend und klar dargestellt ist und sowohl jüngere Ingenieure als auch ältere Praktiker wertvolle Ratschläge darin finden werden. Selbst der Laboratoriumschemiker wird manche Glühoperation viel richtiger

und mit viel weniger Brennstoffaufwand durchführen, wenn er sich Klarheit über die wichtigsten Vorgänge der Verbrennung geschaffen hat.

H. Hiller, Wien.

Photographie und Forschung. II. Band, Heft 1 (März 1937). Herausgeber: Zeiß-Ikon A.G., Dresden.

Mit dem vorliegenden Heft tritt die in wissenschaftlichen Kreisen immer stärkere Beachtung findende Zeitschrift in das zweite Jahr ihres Bestandes. Inhalt und Reproduktionen des neuen Heftes erfüllen vollauf die Erwartungen, die von den Kennern nun schon an diese ernst zu nehmende Publikation gestellt werden. Zunächst bringt ein von M. Haitinger verfaßter Aufsatz über „Fluoreszenzmikroskopie" Prinzipielles über die Erscheinungen primärer und sekundärer Fluoreszenz histologischer Präparate, wobei die Methodik eingehend an pflanzlichen, tierischen und menschlichen Objekten besprochen und mit ausgezeichneten Abbildungen belegt wird. Ein zweiter, von Prof. Dr. A. Jakobi (Museum für Tierkunde in Dresden) geschriebener und bebilderter Text behandelt „Lichtbildaufnahmen von Bernsteineinschlüssen", der besonderes Interesse dem wissenschaftlich tätigen Entomologen bietet. Der Biologie (Brutgeschäft, Flug) der „Silbermöven auf der Vogelinsel Langenwerder bei Wismar" ist ein Beitrag aus der Feder von Prof. Dr. H. Wachs (Universität Rostock) gewidmet, der von erstaunlich schönen Aufnahmen, vor allem instruktiven Flugbildern, begleitet wird. Den Abschluß des Heftes bildet eine von Dr. W. Seifert (Dresden) gelieferte Darstellung über „Das neue Universalstativ für die Contax", in welcher die Anwendungsmöglichkeiten des Stativs und seiner Zusatzgeräte für verschiedenartige wissenschaftliche Untersuchungen aufgezeigt werden. Die Apparatur erscheint geeignet, noch mehr Anwendungsgebiete zu erschließen, als sich derzeit voraussagen läßt. Es ist zu wünschen, daß sich die Zahl der Leser dieser Zeitschrift weiter vermehren wird und daß durch die wertvollen Aufsätze aus der Feder der Berufensten noch viele Wissenschaftler für die Contaxphotographie gewonnen werden. Otto Pesta, Wien (Naturhist. Museum).

Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. Von W. Frankenburger, Ludwigshafen. 22 Abb., XII, 444 S. 8°. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. 1937. Preis brosch. RM 34.80, geb. RM 36.—.

Unter den in jüngster Zeit erschienenen Büchern über Katalyse nimmt das vorliegende Werk eine besondere Stellung ein. Es wird hier eine Übersicht über die katalytischen Reaktionen mit Ausschluß der heterogenen Katalyse vom Standpunkt der physikalischen Chemie gegeben. Die präparative Chemie der Katalysatoren und die experimentelle Technik werden nicht berührt, dafür wird aber sehr ausführlich auf die reaktionskinetischen Grundlagen eingegangen. Nach einem einleitenden Kapitel über die neuere Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit werden zuerst die homogenen Gaskatalysen behandelt, darunter der Bleikammerprozeß, die Feuchtigkeitskatalysen, die Kettenreaktionen

und die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Bei den homogenen Flüssigkeitskatalysen sind der Säure- und Basenkatalyse sowie der Oxydationskatalyse ausführliche Kapitel gewidmet. Im Schlußteil des Buches, das die Enzymwirkungen als mikroheterogene Katalysen behandelt, wird gezeigt, daß auch sie sich dem allgemeinen Reaktionsschema der Katalyse einordnen. Der Verfasser hat in allen Kapiteln das neueste Schrifttum angeführt und ist in seiner Darstellung bestrebt, überall das gemeinsame Band, das alle Katalysen umschlingt, nämlich die Zwischenstoffe und Kettenreaktionen, aufzuzeigen.

W. Reif, Wien.

Praktische Einführung in die physikalische Chemie. I. Teil. Moleküle und Kräfte. Von Karl Lothar Wolf und Hans-Georg Trieschmann. Mit 132 Abb. VIII, 114 S. 8°. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1937. Preis brosch. RM 4.80.

Das Buch will die vorliegenden Laboratoriumsbücher über physikalische Chemie (Ostwald-Luther, Eucken-Suhrmann, Fajans-Wüst, Roth etc.) durchaus nicht ersetzen, im Gegenteil, es bezieht sich in den Details der technischen Ausführung der Versuche auf diese Bücher. Es bezweckt vielmehr eine Ergänzung dieser Bücher, besonders durch Behandlung auch ganz moderner Themen; es seien z. B. genannt: Molekularrefraktion und Dipolmoment, der Raman-Effekt u. a. Das Hauptkennzeichen des Buches ist, daß der verbindende und erklärende Text einen breiten Raum einnimmt; es kommt also weniger darauf an, eine möglichst große Zahl von Versuchen und ihre technische Durchführung genau zu beschreiben, als das Verständnis für die Bedeutung und theoretische Tragweite der Versuche anzubahnen. Die Versuche sind übrigens mit nicht allzu großen Mitteln ausführbar.

Den Inhalt des Buches zu charakterisieren, ist wegen seiner Vielseitigkeit nicht ganz leicht. Die Überschriften der drei Hauptteile lauten: I. Elektronen, Ionen, Atome, Moleküle (darin enthalten Elektrizitätsleitung in Metallen, das elektrische Elementarquantum, Molekulargewichtsbestimmungen, optische und magnetische Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen). II. Gase (Ausdehnungskoeffizient, Wärmeleitung, innere Reibung). III. Flüssigkeiten (Oberflächenkräfte, Verdampfungswärme, Dampfdruck, Flüssigkeitsgemische etc.).

Einige Druckfehler und kleine Versehen seien vermerkt: Auf S. 13, Z. 10 v. o. ist die Formel für x nicht richtig. — Die Formel 5) auf S. 18 ist nicht das Integral der Formel 3), wie es sein sollte, sondern deren Differenzial. — Auf S. 54, Z. 17 v. u. soll es „Wellenlänge" statt „Frequenz" heißen. — Formel 43) auf S. 55 ist unrichtig und kann durch Integration nicht die Formel 44) ergeben. — Diese Kleinigkeiten sollen das Werturteil über das Büchlein nicht beeinflussen. Es bietet so viele Anregungen und ist modern im besten Sinne des Wortes, so daß es allen physiko-chemisch Interessierten empfohlen werden kann. Der 2. Teil soll unter dem Titel „Die chemische Reaktion" erscheinen.

E. Neusser, Wien.

Synthetic Inorganic Chemistry. A course of labouratory and classroom study for first year college students. By Arthur A. Blanchard, Ph. D., Professor of Inorganic Chemistry, Joseph W. Phelan, S. B., Late Professor of In-

organic Chemistry, ARTHUR R. DAVIS, PH. D., Assistant Professor of Chemistry at Massachussetts Institute of Technology. 5th edition. XII, 385 S. 8°. New York: John Wiley & Sons, Inc. (London: Chapman & Hall, Ltd.) 1936. Preis gebunden 15 Shilling.

Daß dieses Buch schon in 5. Auflage erscheint, ist ein Zeichen für seine Beliebtheit. Es ist für Anfänger bestimmt, bringt aber weit mehr als einfach dürre Arbeitsvorschriften. Eine Vorstellung von der Anordnung des Buches bekommt man von der Reihenfolge der Kapitelüberschriften: Nach einer Einleitung über die einfachsten Operationen im Laboratorium (Fällen, Umkristallisieren, Filtrieren etc.) folgt als Kap. I: *The quantitative aspects of chemistry.* Das Gesetz der konstanten Proportion, die Bestimmung von Verbindungsgewichten, das Molvolumen der Gase u. ähnl. wird durch einfache, wohlüberlegte und wohlausgewählte Versuche demonstriert. Danach folgen theoretische Erklärungen und Rechenaufgaben. Nach Meinung des Ref. ist dieses Kapitel didaktisch ganz besonders gut gelungen. Kap. II behandelt das Wasser und die Lösungen, Kap. III die Ionentheorie sehr ausführlich. Die übrigen acht Kap. sind den einzelnen Gruppen der chemischen Elemente gewidmet (Metalloide, Alkali- und Erdalkalimetalle, Bor und Aluminium, Schwermetalle der Gruppen 1 und 2 des periodischen Systems, Oxysäure und ihre Salze, die Elemente der 4. Gruppe, der 5. Gruppe und der 6. bis 8. Gruppe). In diesen speziellen Kapiteln ist die Anordnung folgende: Zuerst werden einige präparative Übungen beschrieben, die die wichtigsten Verbindungen der zu besprechenden Gruppe rein herzustellen lehren. Die präparative Arbeitsvorschrift beginnt mit einer ausführlichen Auseinandersetzung des Chemismus der durchzuführenden Reaktionen, der Schüler muß natürlich genau wissen, was eigentlich bei der Arbeit, die er beginnt, vor sich gehn soll und warum es gerade so am besten ist. Die Arbeitsvorschrift selbst ist bis in die kleinsten Details genau angegeben. Auch schwierigere Aufgaben werden gestellt, wie z. B. die Herstellung von Aluminiumnitrid, von Chrom- und Mangan-Metall nach dem GOLDSCHMIDT-Verfahren etc. Die Gesamtzahl dieser Aufgaben im ganzen Buch ist 73. — Mit den so gewonnenen Präparaten sind dann kleine, leicht auszuführende Versuche zu machen. Den Schluß jedes Kapitels bilden Fragen und Aufgaben, von denen einige ganz gehöriges Nachdenken nötig machen.

Im Anhang findet man Angaben über die gebräuchlichsten Konzentrationen der wichtigsten Reagenzien, Tabellen über die Wasserdampftension, die Spannungsreihe der Elemente, einen Abschnitt über das periodische System und über die BOHR'sche Theorie, endlich sehr ausführliche Löslichkeitstabellen und Tabellen über spez. Gewichte der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure.

Einige kleine Einwände, die gemacht werden könnten, sind rein theoretischer Natur und berühren nicht den praktischen Wert des Buches.

Alles in allem eine höchst erfreuliche Bereicherung des vorliegenden Schrifttums an Einführungsbüchern. Die Verfasser zeigen, daß sie erfahrene Laboratoriumslehrer sind, die die Nöte ihrer Schüler genau kennen und sich bemühen, alle Mißerfolge und Entmutigungen aus der Welt zu schaffen. Jedem

Lehrer, der praktische Übungen zu leiten oder zu organisieren hat, wird das Buch viele wertvolle Anregungen geben. Leider existiert noch keine deutsche Übersetzung des Werkes. E. Neusser, Wien.

Neuere maßanalytische Methoden. Von Dr. E. Brennecke, Prof. Doktor K. Fajans, Prof. Dr. N. H. Furman, Priv.-Doz. Dr. R. Lang und Doktor H. Stamm. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. W. Böttger. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. XIV. 234 S. 8°. 18 Abb. und 20 Tab. (= Die chemische Analyse, hgb. von W. Böttger, Bd. XXXIII.) Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart. 1937. Preis geh. RM 22,—, geb. RM 23,60.

Das nunmehr in zweiter Auflage erscheinende Werk ist gegenüber der 1934 erschienenen ersten um einen Beitrag über Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung von H. Stamm erweitert. Der Inhalt der neuen Auflage gliedert sich in folgende Abschnitte: I. Beseitigung des Titrierfehlers bei acidi- und alkalimetrischen Titrationen. Von Dr. Erna Brennecke. Außer der schon lange bekannten Tatsache, daß jeder Indikator sein eigenes Umschlagsintervall hat und daher bei jeder acidimetrischen Aufgabe der geeignete Indiktor gewählt werden muß, werden die Fehler diskutiert, die durch die Konzentration des Indikators, durch den Einfluß von Neutralsalzen und von Alkohol entstehen. Ausführliche Angaben über dementsprechende „Indikatorkorrekturen", ferner ein kurzer Abschnitt über Mischungsindikatoren sowie über Fluoreszenz- und Trübungsindikatoren beschließen den Aufsatz. — II. Cer(IV)-Sulfat als maßanalytisches Oxydationsmittel. Von N. Howell Furman. Die Titrationsmethoden mit Cerisulfat sind noch viel zu wenig bekannt, obwohl dieses Reagens gegenüber Permanganat viele Vorteile hat: Die Lösungen sind haltbar bis zum Siedepunkt, man kann mit ihnen auch in salzsaurer Lösung arbeiten und die Reaktionen sind sehr einfach, weil nur das einzige Reduktionsprodukt Cer (III) in Betracht kommt. Genaue Angaben über Herstellung der Titerlösungen, über Titerstellung und über Anwendungen der Cerimetrie informieren über dieses wichtige Gebiet der Maßanalyse. — III. Alkalische Permanganatlösung als maßanalytisches Oxydationsmittel. Von Hellmuth Stamm. Zuerst wird die Theorie dieses Oxydations-Reduktions-Vorganges, der vom Permanganat zum Manganat führt, auseinandergesetzt und die Arbeitsvorschriften angegeben. Nach dieser Methode können verschiedene Aufgaben gelöst werden, die der Permanganat-Titration in saurer Lösung nicht zugänglich sind (z. B. die Bestimmung von Jodid). — IV. Jodat- und Bromat-Methoden mit Einschluß der Bromometrie nach Manchot. Von Dr. Rudolf Lang. Die Bromat-Titriermethode von Györy für Antimon ist wohl allgemein bekannt. Außerdem sind aber noch eine große Anzahl von Anwendungen ähnlicher Verfahren vorgeschlagen worden, über deren Theorie und Praxis der vorliegende Aufsatz eingehend informiert. — V. Chrom(II)salz-Lösungen als maßanalytische Reduktionsmittel. Von Dr. Erna Brennecke. Ob sich die Chrom(II)-Methoden in der analytischen Praxis in absehbarer Zeit einführen werden, ist wohl fraglich. Das liegt an der schlechten Haltbarkeit der Lösungen, an der Unbequemlichkeit der (potentiometrischen) Indikation, an der

meist geringen Verläßlichkeit der Methoden und ähnlichem. Die Verfasserin hat sich der undankbaren Aufgabe unterzogen, alle gemachten Vorschläge nachzuprüfen und darüber zu berichten. — VI. Oxydations-Reduktions-Indikatoren. Von Dr. ERNA BRENNECKE. Diese Indikatoren verhalten sich etwas anders, als wir es von den acidimetrischen Indikatoren her gewohnt sind: Das Umschlagsintervall ist oft viel größer und hängt mehr oder weniger von anderen Umständen (Acidität der Lösung etc.) ab. Daß trotzdem eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten besteht, zeigt der vorliegende Aufsatz. — VII. Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen. Von Dr. K. FAJANS. Den Hauptteil dieses Beitrags bildet die Theorie der Adsorptionsvorgänge verschiedener Farbstoffe an Halogensilber-Solen, die, zuerst von HÜBL, LÜPPO-CRAMER, KIESER u. a. studiert, von FAJANS und HASSEL in die Fällungsanalyse eingeführt wurden. Der Anwendungsbereich dieser eigentümlichen Erscheinungen ist hauptsächlich die Bestimmung von Halogenen mit Silberion und umgekehrt, es können aber auch noch einige andere fällungsanalytische Aufgaben damit gelöst werden, wie die Zusammenstellung auf den S. 210—212 zeigt. — Alle Beiträge sind mit außerordentlich reichhaltigen Literaturverzeichnissen versehen.

Das Buch erfüllt das dringende Bedürfnis, über die neuesten Bestrebungen und Erfolge der Maßanalyse in zusammenfassender Weise zu informieren. Es ist ein Verdienst des Herausgebers, Prof. Dr. W. BÖTTGER, daß er dafür die geeigneten Mitarbeiter gefunden hat. Es bringt eine Unzahl von Anregungen, die der Beachtung wert und geeignet sind, althergebrachte Verfahren zu verbessern oder selbst zu verdrängen und kann jedem, der nicht die Zeit oder die Möglichkeit hat, sich in die weitverzweigte Originalliteratur zu vertiefen, vorzüglich empfohlen werden. E. NEUSSER, Wien.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Hgb. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nr. 22. Kalium. Lieferung 2. XII, 268 S. 8°. Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin. 1937. Gesenkter Auslandpreis RM 31,50.

Die vorliegende Lieferung enthält die Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Fluor und Chlor. Bei den Stickstoffverbindungen werden zunächst Kaliumnitrid, -amid, -nitrohydroxylamit, -azid, -hyponitrit behandelt, dann sind besonders ausführlich die Eigenschaften von Kaliumnitrit und Kaliumnitrat dargestellt. Es wird dabei nicht nur auf die Verbindungen im kristallisierten Zustand eingegangen, sondern auch, was gerade für den analytischen Chemiker von großer Wichtigkeit ist, auf die Eigenschaften der wässrigen und nichtwässrigen Lösungen der Verbindungen. Die Verfahren der technischen Darstellung der Verbindungen sind ebenso zu finden wie die neuesten Daten der kristallographischen, mechanischen, thermischen, optischen und elektrischen Eigenschaften. Bei den Halogenverbindungen ist ein den Physikochemiker interessierendes Kapitel über verfärbtes Kaliumchlorid zu erwähnen, ferner ist bei KCl bereits die Bestimmung der Leitfähigkeit in schwerem Wasser angeführt. Diese zwei hervorgehobenen Beispiele sollen nur zeigen, daß durchwegs der neueste Stand des Schrifttums berücksichtigt ist. Ähnliches gilt für die Ab-

schnitte über Kaliumfluorid, -chlorit, -hypochlorit, -chlorat und -perchlorat. Zusammenfassend möchte Referent noch bemerken, daß die schon bei einer früheren Besprechung des neuen „Gmelin" in dieser Zeitschrift erwähnten Vorzüge der übersichtlichen Darstellung auch bei dieser Lieferung erscheinen.

W. Reif. Wien.

Vitamine und Mangelkrankheiten. Ein Kapitel aus der menschlichen Ernährungslehre. Von Dr. Hermann Rudy. 1.—5. Tausend. 37 Abb. IX, 159 S. 8°. Verlag Julius Springer, Berlin 1936 (= Verständliche Wissenschaft. Bd. 37). Preis gebunden RM 4.80.

Durch ihre grundlegende Bedeutung für die Ernährungsphysiologie ist die Lehre von den Vitaminen über die Fachwissenschaft hinaus auch für jeden gebildeten Laien von Interesse geworden. Der Zweck vorliegenden Büchleins ist es, auch dem Nichtfachmann einen allgemeinen Überblick über das Wesen der Vitamine und die durch ihr Fehlen hervorgerufenen Mangelkrankheiten zu vermitteln. In klarer und leichtfaßlicher Form schildert der Verfasser, selbst namhafter Forscher auf diesem Gebiete, nach einer kurzen Einführung über die Entdeckung der Vitamine und über den Unterschied zwischen Vitamin und Hormon, im ersten Abschnitt des speziellen Teiles in ausführlicherer Darstellung die Krankheitsbilder der einzelnen Avitaminosen bei Mensch und Tier. Hervorzuheben sind hier die zahlreichen Abbildungen, die zur Veranschaulichung des Gegenstandes wesentlich beitragen. Im zweiten Abschnitt werden die Vitamine als Stoffe vom Standpunkte des Chemikers behandelt und Vorkommen, Reindarstellung, chemischer und biologischer Nachweis, Eigenschaften und Konstitution dieser Wirkstoffe und ihr Zusammenhang mit verwandten Naturstoffen besprochen. Den Abschluß bilden zwei kurze Kapitel über die Vitamine in der Pflanze und über die Vitamine als Heilmittel bei der Behandlung von verschiedenen, mit den typischen Mangelkrankheiten oft nur in losem Zusammenhang stehenden Krankheiten, so z. B. die Verwendung des Vitamin A bei der Wundbehandlung oder die des Vitamin D bei Knochenbrüchen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dem Verfasser sein begrüßenswertes Unternehmen in vortrefflicher Weise gelungen ist. Es ist hier jedem wissenschaftlich interessierten Leser die Möglichkeit geboten, sich über das so bedeutsam gewordene Gebiet der Vitamine Kenntnis zu verschaffen, aber auch der Chemiker und Pharmazeut, soferne er nicht gerade Fachmann auf diesem Gebiete ist, wird reichen Gewinn schöpfen können.

Otto Watzlawek, Wien.

Einführung in die allgemeine Biochemie. Von Prof. Dr. Carl Oppenheimer. VIII, 227 S. Gr.-8°. Mit Fig. Verlag Sijtoff, Leiden. 1936. Preis geheftet RM 12.40, gebunden RM 14.—.

In diesem Buche versucht der Verfasser, zum ersten Male der Biochemie als selbständiger Wissenschaft gerecht zu werden und die Grundlagen der allgemeinen Biochemie festzuhalten. So werden insbesondere alle Fragen nach den Stoffen und Vorgängen, die der lebenden Substanz als solcher zukommen, in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt. In meisterhafter Weise wird unter Weglassung alles Nebensächlichen und unter peinlich genauer Berücksichtigung

des jüngsten Standes der Wissenschaft der Wesenskern der allgemeinen Biochemie zu erfassen versucht.

Zunächst wird der Aufbau der lebenden Substanz geschildert, dann werden die Baustoffe derselben, wie die Eiweißkörper, Kohlehydrate, Sterine, Pyrrolkörper und Nucleinsäuren eingehend besprochen, wobei die neuesten Forschungsergebnisse kritisch beleuchtet werden. Hierauf wird der chemische Zellstoffwechsel beschrieben und die chemischen Mechanismen der Zellvorgänge, wie Katalyse, Desmolyse, Einwirkung von Fermenten, Hormonen und Vitaminen diskutiert. Zum Schluß gelangt die Energetik der lebenden Substanz zur Erörterung.

Durch die flüssige und leicht faßliche Schilderung wird das Lesen dieses Buches dem mit den Grundlagen der Physik und Chemie halbwegs Vertrauten einen wirklichen Genuß bereiten.

Diese Neuerscheinung wird sowohl dem Arzte als auch dem Chemiker und Apotheker und innerhalb jedes Sonderfaches vor allem dem Studenten sehr viel Neues und Wissenswertes bringen. R. Kapeller-Adler, Wien.

Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. Von Dr. Max Ulmann. Mit 55 Abb. und 31 Tab. XI, 200 S. 8°. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. 1936. (= Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Bd. 39.) Preis geh. RM 14.—, geb. RM 15.—.

Verfasser bespricht zunächst die einzelnen Methoden, die zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden können, ausgehend von den klassischen osmotischen Methoden bis zu den modernen Versuchen, die Bestimmung der Molekülgröße auf optischem Wege durchzuführen. Am Ende eines jeden Abschnittes werden die Messungsergebnisse der besprochenen Methode bei den verschiedenen hochpolymeren Stoffen wie Kohlenhydrate, Kautschuk und Eiweiß angeführt. Zum Schluß folgt dann eine Besprechung der verschiedenen Faktoren, wie z. B. Temperatur oder Konzentration, welche die Messungsergebnisse beeinflussen können und hierauf eine Zusammenstellung über die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden bei den verschiedenen Körperklassen.

Die klare Darstellung dieses Werkes gibt dem Chemiker die Möglichkeit, sich auf einem Gebiete, das für Wissenschaft und Technik gleich bedeutungsvoll ist, das aber infolge der verstreuten und oft sich widersprechenden Literaturangaben nur schwer zu übersehen ist, rasch und vollständig zu orientieren.

Heinz Sternberg, Wien.

Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Von Univ.-Doz. Dr. Alfred Rieche. 72 S. 4°. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart. 1936. (= Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. N. F. H. 34.) Preis RM 6.20, für Abonnenten der Sammlung RM 5.40.

Eine kurze und vollständige Übersicht über die organischen Peroxyde und Oxydationsvorgänge in Biologie und Technik, bei denen Peroxyde Zwischen- oder Endprodukte der Reaktion sind. Durch Heranziehung der Quantentheorie und der modernen Anschauungen über den Atombau können viele Reaktionsmechanismen, die früher nur schwer zu deuten waren, leicht verständlich gemacht werden. Heinz Sternberg, Wien.

Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. EDLBACHER, Universitätsprofessor. 4., umgearb. Aufl. 304 S. gr. 8°. Verlag W. de Gruyter, Berlin und Leipzig, 1937. Preis brosch. RM 8.50, geb. RM 10.—.

Dieses Lehrbuch ist im Jahre 1929 erstmalig erschienen und erreichte in diesen Jahren bereits die vierte Auflage, was wohl den besten Beweis erbringt, welch hoher Wertschätzung sich dieses Werk erfreut. Der Inhalt ist in drei Teile gegliedert: I. Teil: Chemie der Hauptgruppen der Nahrungsstoffe und Körperbestandteile (Kohlehydrate, Fette und Wachse, Lipoide und Gallensäuren, Eiweißkörper, Nucleinstoffe): II. Teil: Allgemeine Zustände und Vorgänge (osmatischer Druck, Kolloide, Wasserstoffionenkonzentration, Ampholyte, Fermente, biologische Oxydations- und Reduktionsvorgänge: III. Teil: Stoffwechsel (Fettstoffwechsel, Kohlehydratstoffwechsel, Eiweißstoffwechsel, Nucleinstoffwechsel, Blut, Hormone und innere Sekretion, Vitamine).

Bei jeder Neuauflage war der Verfasser bemüht, die neuen wissenschaftlichen Ergebnisse weitgehend zu berücksichtigen und so brachte jede Auflage eine Ergänzung bzw. durchgreifende Umarbeitung oder überhaupt vollkommene Neuschrift einzelner Kapitel. In der jetzt erschienenen vierten Auflage wurde der Abschnitt über biologische Oxydations- und Reduktionsvorgänge sowie der Kohlehydratstoffwechsel einer gänzlichen Neubearbeitung unterworfen.

Was dieses Buch so besonders hervorhebt, ist die klare, kurzgefaßte und übersichtliche Darstellung des Chemismus der biologischen Vorgänge, die trotz des geringen Umfanges des Buches eingehendst behandelt werden. Für den Studierenden wie auch für den Chemiker, der sich der physiologischen Chemie zuwenden will, desgleichen aber auch für den Biologen, der sich über die chemischen Grundlagen biologischen Geschehens orientieren will, ist EDELBACHERs Lehrbuch das Buch der Wahl. A. FRIEDRICH, Wien.

Das Ausblühen der Salze. Von Dr. KARL SCHULTZE, Hygien. Staatsinstitut Hamburg. 96 Seiten, mit 36 Abbildungen (1936). (Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften, Bd. 44.) Preis RM 4.—.

Die vorliegende Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften, welche das Problem des Ausblühens der Salze eingehend behandelt, gliedert sich in: 1. Vielheit der Namen und die ersten Beschreibungen. 2. Die Bodenausblühungen. 3. Klima und Mikroklima. 4. Ausblühungen der Baustoffe. 5. Versuche zur Klärung des Ausblühungsmechanismus. 6. Kapillartheorie des Ausblühens. 7. Der Einfluß der Dispersität. Schon diese Inhaltsangabe zeigt, wie vielseitig dieses Problem gestaltet ist.

Einer ausführlichen Erklärung der einzelnen Besprechungen folgt die Behandlung der verschiedenen Bodenausblühungen, die im wesentlichen von bestimmten Bodenzusammensetzungen abhängig sind. Von großem Einfluß auf Ausblühungen ist neben der Bodenzusammensetzung auch das Klima, welche Erscheinung in einem eigenen Abschnitt eingehend besprochen wird.

Außer den Ausblühungen des Bodens behandelt der Verfasser in einem sehr interessanten Abschnitt die Ausblühungen und Verwitterungserscheinungen an Bauwerken.

In einem weiteren Abschnitt werden eingehend die verschiedenen Theorien, welche die Klärung des Ausblühungsmechanismus geben, besprochen und der Schluß bildet vom Verfasser selbst angestellte Versuche, welche zur Klärung dieser verwickelten Vorgänge beitragen sollen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Werk eine erstmalige, mit vielem Fleiß und Verständnis zusammengestellte Darstellung des sehr wichtigen Problemes der Ausblühungen von Salzen ist und daß diese umfassende und sehr lehrreiche und lesenswerte Schrift für alle, welche mit diesem Problem zu tun haben, bestens zu empfehlen ist. M. NIESSNER, Wien.

VARIA.

Dr. pharm. und Dr. phil. Gustav Schacherl, emeritierter Hofrat und Privatdozent für Chemie an der Universität Wien, der Nestor der Lebensmittelchemiker Österreichs, ist am 21. März 1937 im 84. Lebensjahr verschieden.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. W. Nernst, Rittergut Oberzibelle, O.-L., feierte am 10. Mai sein goldenes Doktorjubiläum.

Prof. Dr. W. Biltz, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, wurde von der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum korrespondierenden Mitgliede ihrer physikalisch-mathematischen Klasse gewählt.

O. ö. Prof. Dr. E. Späth, Vorstand des II. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien, wurde zum auswärtigen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest gewählt.

Dr.-Ing. habil. Max Boëtius, bisher Dozent in der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule in Dresden, wurde zum nichtbeamten a. o. Professor ernannt.

Dr. Robert Fischer, Privatdozenten für Pharmakognosie an der Universität Innsbruck, wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Prof. Dr. Karl Scharrer, nichtbeamteter außerordentlicher Professor, wurde zum o. Professor für Agrikulturchemie an der pilosophischen Fakultät II. Abtlg. der Universität Gießen und zum Vorstand des Agrikulturchemischen Instituts dieser Universität ernannt.

Verleihung des Fritz-Pregl-Preises für 1937. „Die Akademie hat beschlossen, den Preis in der Höhe von eintausend Schilling an Oberst i. R. MAX HAITINGER für seine Arbeiten über Fluoreszenzmikroskopie zu verleihen.

Herr Oberst i. R. MAX HAITINGER hat durch Vorbehandlung pflanzlicher und tierischer Präparate mit geeigneten Substanzen, den sogenannten Fluorochromen, höchst auffallende Differenzierungen ermöglicht, die uns in die feinere Struktur der Pflanzen und des Tieres neue wertvolle Einblicke gewähren."

(Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 1937, Nr. 12.)

Der Wegscheider-Preis für das Jahr 1937 wurde dem Privatdozenten an der Universität in Wien Dr. OTTO BRUNNER für seine Arbeiten über Sterine und die Vitamine des Auges verliehen.

Der Lieben-Preis für 1937 wurde an Dr. MARIETTA BLAU und Dr. HERTHA WAMBACHER für ihre Untersuchungen der photographischen Wirkungen der Alpha-Strahlen, der Protonen und der Neutronen verliehen.

Die Kaiserlich Leopoldinische Akademie der Naturforscher in Halle, die *Leopoldina Carolina*, beging am 28. Mai die Feier ihres 250jährigen Bestehens. Zu diesem Anlaß wurde die Cothenius-Medaille verliehen: Prof. Dr. A. TSCHERMAK-SEYSENEGG, Prag, Geh.-Rat emerit. Prof. Dr. Dr.-ing. e. h. M. LE BLANC, Leipzig, und Prof. Dr. E. BARGER, Edinburgh.

Die Universität Göttingen begeht vom 25. bis 30. Juni 1937 die Feier ihres 200jährigen Bestandes. Das Jubiläum wird u. a. mit dem Deutschen Hochschultag verbunden sein.

Gründung der Akademie für pharmazeutische Wissenschaft. Auf der Bezirkstagung Berlin-Brandenburg der DDA. am 4. April 1937 verkündete der Reichsapothekerführer die Gründung einer „Akademie für pharmazeutische Wissenschaft". Die Leitung obliegt dem Reichsapothekerführer selbst, dem ein wissenschaftlicher Beirat zur Seite steht. Gleichzeitig verkündete er die von ihm vorgenommene Stiftung der „HERMANN-THOMS-Gedenkmünze", die auf jeder Jahresversammlung der Akademie für pharmazeutische Wissenschaft verliehen werden wird; diese Jahresversammlung soll stets im Rahmen des Deutschen Apothekertages stattfinden. Erstmalig soll die Verleihung der Gedenkmünze auf dem Deutschen Apothekertag in Essen im Juni 1937 erfolgen.

Gesellschaft für Korosionsforschung und Werkstoffschutz. Die Hauptversammlung findet anläßlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker gleichzeitig mit der ACHEMA VIII in Frankfurt a. M. am 5. Juli 1937 als Gemeinschaftstagung mit der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen statt. Verhandlungsthema: „Beständigkeit und Schutz der Werkstoffe im chemischen Apparatebau". Am 3. Juli 1937 wird ferner eine internationale Tagung mit dem Thema: „Stand und Entwicklung der Normung auf dem Gebiet der Korrosion im In- und Ausland" abgehalten.

Achema-Jahrbuch 1937. Dieses erschien Mitte Mai und bringt eine nahezu lückenlose Übersicht über die vielen Erzeugnisse der deutschen chemischen Apparate-Industrien für Wissenschaft und Technik, wie sie auf der Achema VIII zu sehen sein werden. Diese planmäßige Vorbereitung ist umso notwendiger, als die Vielheit der zur Ausstellung kommenden Apparate, Maschinen und Hilfsmittel sieben Hallen mit rund 25.000 qm Flächeninhalt benötigen. Das Achema-Jahrbuch 1937 steht den „Angemeldeten Besuchern" der Achema VIII

gegen Einsendung des Rückportos in Höhe von RM 0,50 (Ausland: drei internationale Postscheine) kostenlos zur Verfügung.

Achema VIII; Fahrpreisermäßigung. Die Bestimmung der Deutschen Reichsbahn über die Fahrpreisermäßigung für Ausländer (60%) wird mit Wirkung vom 13. Mai 1937 dahingehend geändert, daß die jetzt geforderte Mindestaufenthaltsdauer von sieben Tagen in Deutschland allgemein wegfällt und auch die ausländischen Gäste, welche die Achema VIII nur ein bis zwei Tage besuchen, in den Genuß dieser wesentlichen Fahrpreisermäßigung kommen.

DIE MIKROWAAGE

Sammelreferat

von G. GORBACH (Graz)

83 Seiten mit 37 Abbildungen im Text

Separatabdruck aus MIKROCHEMIE XX (1936)

Preis: *RM* 4.20